BAND 88 JULI 1939 Postverlagsort Dresden HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
AUG 11 1939
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Ostwald, Wo. (Leipzig), Neuere Ergebnisse und Anschauungen über die Elektrolytkoagulation hydrophober Sole (mit 19 Abb.) 1

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Hoffmann, K. (Leipzig), Größe und Bestimmung von Fallpotentialen beim Zentrifugieren von kolloiden Lösungen (mit 5 Abb.) 17

Aus den Sir William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, London.

Hartley, G. S. (London), Ionenaggregation in Lösungen von Salzen mit langen Paraffinketten (mit 6 Abb.) 22

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Heß, Berlin-Dahlem.

Heß, K., W. Philippoff und **H. Kiessig** (Berlin-Dahlem), Viskositätsbestimmungen, Dichtemessungen und Röntgenuntersuchungen an Seifenlösungen (mit 9 Abb.) 40

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Polson, A. (Upsala), Über die Berechnung der Gestalt von Proteinmolekülen (mit 2 Abb.) 51

Aus dem Institut für Faserforschung der Kaiserlichen Universität Osaka (Japan) (Leiter: Dr. Y. Go).

Kubo, T. (Osaka, Japan), Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, IV. Über die auf dem Umweg über Alkalizellulose durchgeführte Umwandlung (mit 19 Abb.) . . 62

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken), und **P. Platzek** (Breda), Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose, IX. Über die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung orientierter Fäden (mit 5 Abb.) 68

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken), und **J. de Booys** (Breda), Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. X. Die Kratky'sche Kette als Rechenmodell für den Deformationsmechanismus der Hydratzellulosegele (mit 4 Abb.) 73

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Kratky, O., und **P. Platzek** (Wien), Über den mizellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen VIII. Weitere optische Untersuchungen an den Hermans'schen Hydratzellulosefäden und an Azetylzellulosefilmen (mit 7 Abb.) 78

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Lange, E. (Erlangen), Zur Standpunkts- und Vorzeichenfrage in der chemischen Thermodynamik 89

Prausnitz, P. H. (Jena), Bemerkung zur Arbeit von H. Brintzinger „Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe beim analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten" . . 96

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 96
III. Kolloidforschung 97
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 97
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 97
VI. Biochemie und Medizin 98
VII. Technische Kolloidforschung 105

Bücherbesprechungen:

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme 112

Meyer, P., La pression colloïdo-osmotique des liquides biologiques 113

Hauser, E. A., Colloidal phenomena. An introduction to the science of colloids . . 113

Houwink, R., Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie 113

Philipp, C., Technisch verwendbare Emulsionen 114

British Plastics Year Book 1939 114

Schumacher, H. J., Chemische Gasreaktionen 114

Malfitano, G., M. Catoire, und A. Honnelaitre, Introduction à la chimie micellaire, les composés mineraux et mineralogiques 115

Conard, A., Sur le Mécanism de la Division Cellulaire et sur les Bases Morphologiques de la Cytologie 115

Swyngedauw, J., Electolyse et Electrosmose dans la Gelatine 115

Weihrich, R., Die chemische Analyse in der Stahlindustrie 116

Patent-Teil

Krczil, Dr.-Ing. Franz (Aussig a. E.), Reinigung von Spalt- und Polymerbenzin (mit 5 Abb.) 116

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Hermans, P. H., Ansatz zu einer rationellen Theorie des Kraft-Dehnungsdiagrammes der Hydratzellulose und deren experimentelle Prüfung.

Monval, P. M., und J. Quiquerez, In zwei Schichten getrennte Flüssigkeitsgemische und kritische Opaleszenz. (Mitteilung, auf dem internationalen Kongreß in Rom, 1938, vorgetragen.)

Hedvall, J. A., und G. Cohn, Reaktionen im festen Zustand.

Balarew, D., und M. Kolarow, Der disperse Bau der festen Realsysteme und seine thermodynamische Begründung.

Sata, Naoyasu, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen, VI.

Horia, C., Fibrosität, Wachstum und Deformation von Fäden von Alkalimetallen.

Angelescu, E., und V. Ciortan, Beiträge zur Kolloidchemie der Systeme: Seifen — Kresol — Wasser, IV.

Herrmann, W., Die Kolloidreaktionen in der Liquordiagnostik.

Wehr, W., Beiträge zur Kenntnis der Alterungserscheinungen und der Molekülgrößen von Kettenkomplexen in Lösung.

Ostwald, Wo., Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient, III. Die Adsorption von Neutralsalzen.

Das nächste Heft der **„Kolloid-Beihefte“** wird u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Löbering, J., Die kinetische Erforschung der Hochpolymeren, I.

Wannow, H. A., Über eine neue Methode zur quantitativen Koagulationsmessung.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

88. Band Juli 1939 Heft 1

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Neuere Ergebnisse und Anschauungen über die Elektrolytkoagulation hydrophober Sole.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).[1]

(Eingegangen im Mai 1939)

1. Es war schon Benjamin Jeremias Richter vor etwa 130 Jahren bekannt, daß feinste Zerteilungen von Gold in Wasser, die Tage und Monate stabil sein können, in kurzer Zeit ausflocken bei Zusatz von Elektrolyten wie Neutralsalzen. Die Erscheinungen der Neutralsalzflockung sind seitdem zu einem Grundphänomen der Kolloidwissenschaft geworden, und viele Hunderte von Arbeiten haben sich mit der experimentellen und theoretischen Aufklärung dieser Erscheinung beschäftigt.

Fragt man, welche Kräfte die Neutralsalz-Koagulation speziell solcher Sole, die wir seit J. Perrin hydrophobe nennen, hervorrufen, so sind sich heute wohl alle Forscher darüber einig, daß es solche elektrischer Art sind. Vor ebenfalls 130 Jahren zeigte F. F. Reuss das Vorhandensein elektrischer Ladungen auf suspendierten Teilchen durch den elektrophoretischen Versuch. H. Picton und S. Linder erweiterten diesen Befund 80 Jahre später auch auf typische hydrophobe Sole wie etwa auf das As_2S_3-Sol. Das Vorhandensein einer elektrischen Ladung auf den kolloiden Teilchen einerseits, die definitionsgemäße Ladung der in Ionen zerteilten Salze anderseits bildeten die Ausgangspunkte für fast jede Theorie der Neutralsalzkoagulation in den letzten 50 Jahren.

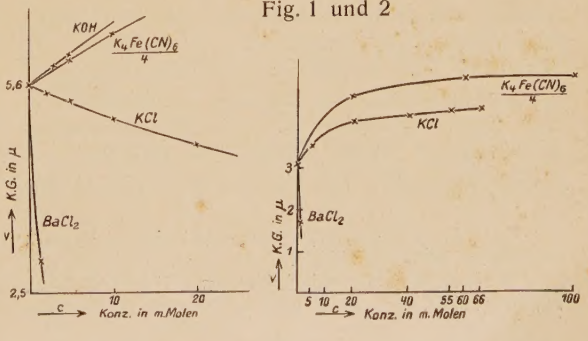
Es ist hier nicht der Ort, auf die Entwicklung dieser Theorie im einzelnen einzugehen. In kürzester Form können wir die wichtigsten Schritte in ihrer Entwicklung durch folgende Stichworte kennzeichnen:

1. Neutralisation der Ladung und äquivalenter Ionen-Austausch.
2. Kritisches Potential.
3. Adsorption als bestimmende Koagulations-Variable.
4. Elektrokinetisches, nicht elektrochemisches Potential ist maßgebend.
5. Ladungsdichte statt Ladungsgröße.
6. Kompression der Doppelschicht.

Die Reihenfolge dieser Stichworte entspricht ungefähr auch der historischen Entwicklung der Theorie. Wir wissen alle, daß zunächst die ersten drei Annahmen nicht richtig sind, d. h. nicht nur nicht ausreichen, um die Erscheinungen zu verstehen, sondern sogar im offenen Widerspruch stehen zu einer ganzen Reihe von Tatsachen. Daß insbesondere die dritte Annahme, die Freundlich'sche Adsorptionstheorie, in jeder Hinsicht unhaltbar ist (wie der Verfasser vor gerade 20 Jahren in dieser Zeitschrift ausführlich darlegte), wird heute auch von ihren letzten eifrigsten Vertretern, z. B. von H. R. Kruyt, zugegeben. Aber auch die zunächst viel versprechende vierte Annahme, daß nur das elektrokinetische oder ζ-Potential, nicht aber das elektrochemische Potential maßgebend ist für die Stabilität eines hydrophoben Sols, ist leider unhaltbar. Es ist nicht richtig, daß der Wert des ζ-Potentials und seine Änderungen durch Neutralsalz-Zusatz die Stabilität der Sole eindeutig oder auch nur ausschlaggebend bestimmt. Eine ganze Reihe von Forschern, die durchaus mit der Absicht experimentierten, einen solchen Zusammenhang aufzufinden, mußte zu ihrer Enttäuschung feststellen, daß Größe des ζ-Potentials und Stabilität in keinem quantitativen Zusammenhang stehen. Es sei an die Arbeiten von H. R. Kruyt und seinen Mitarbeitern, P. Tuorila, A. Lagemann, R. A. Gortner und H. B. Bull, J. Mukherjee usw. erinnert. Da diese Tatsache keineswegs allgemein bekannt zu sein scheint und jedenfalls nicht ihrer Bedeutung gemäß gewürdigt wird, seien ein paar Beispiele für diese prinzipielle Unabhängigkeit zwischen Stabilität und ζ-Potential hier wiedergegeben.

Fig. 1 und 2 zeigen die Änderung der elektro-

Fig. 1 und 2



[1]) Zusammenfassung zweier Vorträge, gehalten in Cambridge, USA. (Juni 1938) und in Sofia (Mai 1939).

phoretischen (oder kataphoretischen) Wanderungsgeschwindigkeit (k.G.) von Selen- und As_2S_3-Solen bei Elektrolytzusätzen nach Kruyt und van der Willigen[2]). Im Falle des Selensols sieht man Zunahme der k.G. mit steigender Konzentration von KOH, $K_4Fe(CN)_6$, Abnahme bei KCl und $BaCl_2$. Im Falle des As_2S_3-Sols findet man auch bei KCl einen Anstieg. Bei allen Kurven tritt Koagulation ein bei Verlängerung der Kurven nach rechts, d. h. bei noch höherer Salzkonzentration. Das heißt also, bei allen nach oben verlaufenden Kurven tritt Koagulation auf unmittelbar nach Erreichung der höchsten Wanderungsgeschwindigkeit. KCl verhält sich je nachdem, ob es sich um Se- oder As_2S_3-Sol handelt, genau entgegengesetzt. Kruyt und van der Willigen meinten damals zwar vor 12 Jahren: „Es ist ja ganz unannehmbar, daß ein Sol zur Ausflockung käme, obwohl sein Potential erhöht sei", und suchten die Diskrepanz durch die Annahme zu erklären, daß die Dielektrizitätskonstante in der Doppelschicht einen ganz anderen Wert hätte als die des reinen Wassers. Die Utrechter Schule unter H. R. Kruyt's Führung hat aber in weiteren ausgezeichneten Arbeiten noch viele andere derartige Diskrepanzen gefunden, von denen eine neuere z. B. in Fig. 3 wiedergegeben sei[3]).

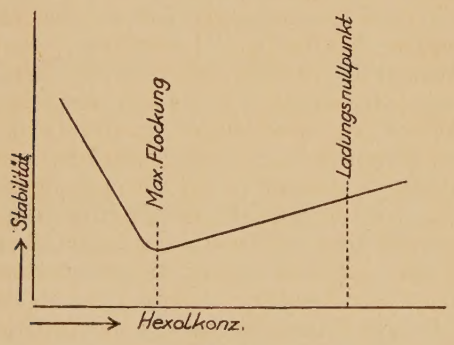


Fig. 3

In dieser schematischen Figur erscheint als Abszisse die Konzentration eines sechswertigen flockenden Salzes (Hexolsalz), als Ordinate die Stabilität eines sorgfältig gereinigten und definierten AgJ-Sols. Als Maß der Stabilität ist in der Figur das Reziproke der Koagulationsgeschwindigkeit bei der betreffenden Hexolkonzentration angegeben. Die Kurve zeigt zunächst eine Abnahme der Stabilität mit zunehmender Hexolkonzentration, wie dies zu erwarten ist. Es gibt indessen ein Minimum der Stabilität. Mit weiter steigender Hexolkonzentration nimmt die Stabilität wieder zu. In diesem ganzen Konzentrationsgebiet zeigt das Sol meßbare Beweglichkeit im elektrischen Feld. Erst bei noch höherer Hexolkonzentration erreichen wir den Ladungsnullpunkt, d. h. eine Konzentration, bei der das Sol im elektrischen Feld nicht mehr wandert, dabei aber deutlich stabiler ist als bei kleineren Hexolkonzentrationen. Kruyt und van Gils sagen hierzu: „Das Merkwürdige ist, daß die Minima (der Stabilität) nicht mit den Ladungsnullpunkten zusammenfallen. Die Anomalie ist bei den größeren Solkonzentrationen ausgesprochener als bei den kleinen."

Fig. 4 soll noch ein neueres Beispiel dieser Art zeigen, nämlich die zeitliche Änderung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit bei gegebenen langsam koagulierenden Elektrolytzusätzen. Hier sind nach J. Mukherjee und Mitarbeitern[4]) die zeitlichen Änderungen der k.G. von Palmitinsäure-Solen bei Elektrolyt-

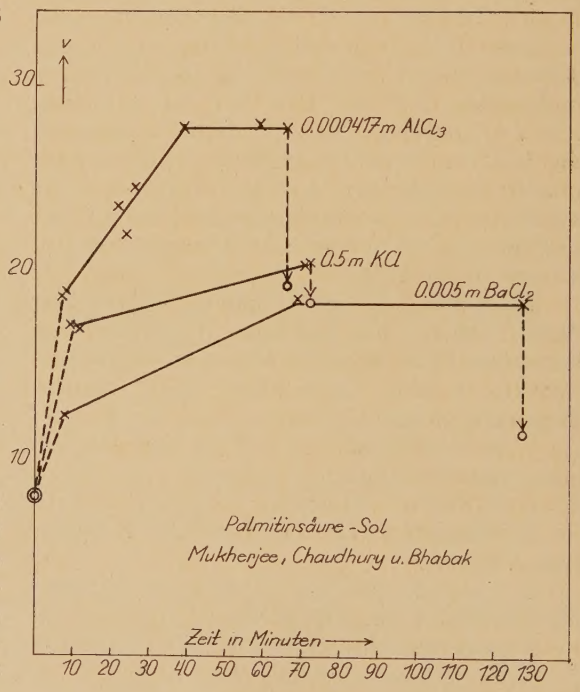


Fig. 4

[2]) H. R. Kruyt und van der Willigen, Z. physik. Chem. **130**, 172 (1927).

[3]) H. R. Kruyt und G. E. van Gils, Kolloid-Z. **78**, 32 (1936).

[4]) J. N. Mukherjee, B. N. Ghosh, S. G. Chaudhury, B. N. Bhabak, Kolloid-Beih. **43**, 417, 1936; Sci. a. Culture **1**, 111, 1935 (Calcutta).

zusätzen wiedergegeben. Man sieht, wie in allen Fällen die k.G. zeitlich zunimmt nach dem Elektrolytzusatz und unmittelbar vor dem Eintritt der Koagulation gerade den höchsten Wert erreicht[5]).

Selbst wenn man im Zweifel ist, welche von den bisherigen Beziehungen zwischen ζ-Potential und elektrophoretischer Wanderungsgeschwindigkeit (Gleichungen von von Smoluchowski, Debye-Hückel, Henry usw.) den genauen quantitativen Zusammenhang zwischen beiden Größen wiedergibt — daß das ζ-Potential die Stabilität hydrophober Sole nicht allgemein maßgebend bestimmt, erscheint leider unzweifelhaft. Der Wert des ζ-Potentials der Mizellen entscheidet hier so wenig wie etwa der Wert des ζ-Potentials allgemein entscheidet über die Virulenz elektrophoretisch beweglicher Bakterien[6]).

In obenstehender Sammlung von Stichworten sind unter 5. und 6. noch die Anschauungen notiert, daß nicht das Potential oder die Ladungsgröße, sondern die Ladungsdichte sowie insbesondere die Dicke der elektrischen Doppelschicht für die Stabilität maßgebend sind, und daß, den höchst interessanten Rechnungen von H. Müller[7]) folgend, „eine Kontraktion der Doppelschicht" und damit eine Erhöhung der „Kapazität der Doppelschicht" für die Flockung verantwortlich ist. Diese Gedanken mögen durchaus richtig sein. Der Verfasser will nichts gegen sie einwenden. Aber sie haben bisher noch nicht zu einer nur einigermaßen umfassenden quantitativen Theorie der Flockung geführt. Ja man gelangt beim Studium der letzten durchaus im Sinne dieser Vorstellungen abgefaßten Zusammenfassungen zu einer etwas pessimistischen Einstellung, wenn man etwa folgende Sätze liest: „Es ist wünschenswert nochmals —— hervorzuheben, daß im Gegensatz zu den Angaben im Schrifttum keine Notwendigkeit dafür besteht, daß die Ladung abnimmt unmittelbar vor der Aggregation. Eher nimmt die Ladung gewöhnlich zu beim Zusatz einfacher Salze" [H. A. Abramson[8])]. Oder wenn man aus der durchaus optimistisch abgefaßten Übersicht über „die elektrische Doppelschicht und die Stabilität der lyophoben Kolloide" von E. J. W. Verwey[9]) erfährt, daß trotz aller Erörterungen über die Rolle der Doppelschicht „die Kohäsionskräfte" für den eigentlichen Flockungsvorgang verantwortlich sind, und daß „wahrscheinlich die Anziehungskräfte (zwischen den Mizellen) darum zurückzuführen sind auf die van der Waals'schen Kräfte zwischen den Atomen oder Ionen in der Oberfläche der Teilchen", und schließlich: „daß sie daher vom selben Typus sind wie die Kräfte, welche die Moleküle einer nichtpolaren (!Wo. O.) Flüssigkeit zusammenhalten". Ist eine solche Flucht in die Kohäsions- oder van der Waalsschen Kräfte nicht gleichbedeutend mit einem Verzicht, den auch heute noch gültigen spezifischen Kennzeichen der Elektrolytkoagulation hydrophober Sole, der entscheidenden Rolle von Ladungssinn, Wertigkeit und Konzentration, gebührend Rechnung zu tragen? Gewiß sind auch die van der Waals'schen Kräfte letzten Endes elektronistischer Natur. Aber ist es wirklich nötig, derartig weit auszuholen? Oder gar so weit zu gehen wie H. C. Hamaker[10]), der in rein formaler Weise ausgeht von „anziehenden" und „abstoßenden" Kräften, durch unterwegs ad hoc gemachte, übrigens keineswegs einwandfreie[11]) Annahmen seine Potentialkurven so gestaltet, daß sie schematisch ungefähr einige Koagulationstatsachen darzustellen vermögen, und dann weiter deduziert, daß das Flockungsvermögen mehrwertiger Elektrolyte eigentlich im Verhältnis 1:3:6:10 stehen sollte[12]), oder daß gar ein 3—1_3wertiges und ein 1_3—3wertiges Salz dasselbe Flockungsvermögen haben sollten?

Man braucht nicht ein gewohnheitsmäßiger Pessimist zu sein, um zu der Überzeugung zu gelangen, daß die Theorie der Elektrolytkoagulation hydrophober Sole sich augenblicklich in einer Sackgasse befindet, und daß der Zusammenhang zwischen den zwei Beobachtungen von Richter und Reuss keineswegs ein so unmittelbarer ist, wie wir uns dies jahrzehntelang vorgestellt haben.

2. Wenn ein Professor der Kolloidchemie über diesen unbefriedigenden Stand der Theorie

[5]) Vgl. auch H. R. Kruyt und E. F. de Haen, Kolloid-Z. **51**, 61 (1930).

[6]) Vgl. z. B. R. L. Thompson, Amer. J. Hyg. **14**, 235, 244 (1931); **15**, 712 (1932).

[7]) H. Müller, Kolloid-Beih. **26**, 257; **27**, 223 (1928); H. A. Abramson und H. Müller, Proc. Amer. physic. Soc. **7**, 11 (1932). Ferner H. B. Bull und R. A. Gortner, J. physic. Chem. **35**, 309 (1931).

[8]) H. A. Abramson, Elektrokinetic Phenomena etc. Amer. chem. Soc. Monographs (New York 1934).

[9]) E. J. W. Verwey, Chem. Reviews **16**, 363 (1935).

[10]) H. C. Hamaker, in Hydrophobic Colloids (Amsterdam 1937) S. 16ff. Vgl. insbesondere S. 35.

[11]) Siehe z. B. die Einwände gegen H. C. Hamaker von J. Langmuir, J. chem. physic. **6**, 873 (1938). Auch der „kühne" Ersatz einer stark gekrümmten Kurve durch eine „passende" Sekante zwecks besserer Annäherung an die Erfahrung (S. 36) kann wohl nur als ein mathematischer Scherz angesehen werden.

[12]) Das experimentelle Verhältnis ist z. B. beim As_2S_3-Sol etwa: 1:50:500:2000.

der Koagulation 30 oder noch mehr Jahre in jedem Semester neu vortragen muß, kann es geschehen, daß er nach und nach ungeduldig wird. Entweder er resigniert, oder er beginnt mit starken Worten seinem geistigen Unbehagen Luft zu machen. Letzteres ist im allgemeinen fruchtbarer. Ein solcher intellektueller Unwille führt zu dem Versuch, auf die Approximationen der bisherigen Theorie einmal überhaupt zu verzichten, sie vorläufig einmal ganz zu vergessen, und sich zu überlegen, ob man nicht auf einem ganz anderen Wege als bisher näher an das Problem herankommen kann. Solche radikale Zweifel an der Zweckmäßigkeit der bisherigen theoretischen Ansätze führen zum Beispiel zu folgenden Überlegungen:

Ein Sol besteht nicht nur aus dem dispersen Anteil, sondern auch aus seinem Dispersionsmittel. Bisher haben die Eigenschaften des kolloiden Teilchens, der Mizellen, immer im Vordergrund der Theorie gestanden. Ihre Zusammensetzung, ihre Ladungsgröße, ihr Potential, ihre Doppelschicht und ihre Änderungen usw. waren der Mittelpunkt der bisherigen Theorien. Die Rolle des Dispersionsmittels war eine viel geringere. Das Dispersionsmittel war in der Theorie hauptsächlich der Träger der Mizelle und der sie stabilisierenden oder koagulierenden Ionen. Vielleicht ist schon diese verschiedene Bewertung der Rollen von dispersem Anteil und Dispersionsmittel nicht richtig? Vielleicht kommen wir weiter, wenn wir umgekehrt einmal die Eigenschaften des Dispersionsmittels in den Vordergrund stellen? Vielleicht ist es irrtümlich wie bisher zu glauben, daß die Mizellen bei der Flockung in gleichem oder gleichartigem Zustand sein müssen. Vielleicht ist es gerade umgekehrt, daß nämlich die elektrolythaltigen Dispersionsmittel sich in einem gleichen oder gleichartigen Zustande befinden müssen, wenn Flockung eintreten soll, und daß der Zustand der Mizellen — wenn auch nicht gleichgültig, so doch von sekundärer Bedeutung für das Zustandekommen der Flockung ist?

Das Dispersionsmittel eines Hydrosols ist ausnahmslos eine Elektrolytlösung, und zwar sowohl im Zustande der Stabilität als auch im Zustande der Koagulation. Unsere Vorstellungen von der inneren Struktur einer Elektrolytlösung sind aber heute andere als etwa zu den Zeiten von van't Hoff und Arrhenius. Wir nehmen heute an, daß eine solche Lösung von vornherein weitgehend dissoziiert ist, und daß die Ionen in einer zwar nur statistischen und kinetischen Ordnung, immerhin aber in der Art eines Ionengitters im Lösungsmittel verteilt sind. An die Stelle des Faktors i in den Konzentrations-Gleichungen von van't Hoff und Arrhenius ist heute nach dem Vorgange von Lewis der Faktor f, der Aktivitätskoeffizient, getreten. Wir sprechen statt von der Konzentration c von der Aktivität $a = fc$, wobei f der Aktivitätskoeffizient ist. Wir bestimmen f entweder thermodynamisch oder berechnen den Koeffizienten theoretisch nach der physikalischen Theorie von Milner-Debye-Hückel. Genau so wie der Zahlenfaktor i bei van't Hoff erst später die physikalisch-chemische Bedeutung eines Dissoziationsgrades erhielt, genau so kann der zuerst nur als Zahlenfaktor eingeführte A.K. physikalisch gedeutet werden. Er ist ein (reziprokes) Maß für die interionale Anziehung, also für die innere Stabilität des Gitters. Je mehr sich sein Wert bei sehr großen Verdünnungen 1 nähert, um so geringer sind diese interionalen Kräfte.

Von diesem Gesichtspunkte aus besitzt ein Sol eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Mischkristall, allerdings einem „statistischen" Mischkristall. Im hochdispersen Ionengitter sind eingebaut die relativ riesigen Mizellen. Haben wir ein stabiles Sol vor uns, so tragen die interionalen Kräfte diese Mizellen. Flockt das Sol durch Dialyse, so werden die interionalen Kräfte zu schwach, um die Teilchen zu tragen; das gemeinsame Gitter zerreißt. Flockt das Sol durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration, so findet eine Art „Selbstreinigung" des kinetisch-statistischen, also des beweglichen Ionengitters statt. Die interionalen Kräfte werden so groß, daß sie die Mizellen zusammentreiben und herausdrücken. Nicht die Mizellen koagulieren durch gegenseitige Anziehung, sondern das Dispersionsmittel koaguliert die Mizellen durch Zusammendrängen und Ausstoßen aus dem Ionengitter.

Das ist offenbar ein ganz anderes Bild als das übliche. Es ist nun die Aufgabe, zu zeigen, daß man auf diesem Wege weiterkommt als bisher, und daß diese Vorstellungen insbesondere zu quantitativen Koagulationsbeziehungen führen, die mehr leisten als die bisherigen.

3. Wir betrachten im folgenden nur die Koagulation durch typische Neutralsalze, also nicht z. B. die Flockung durch H·- und OH-Ion oder durch Schwermetallsalze. Desgleichen erinnern wir uns daran, daß Flockungswerte bisher ziemlich ungenaue Daten sind, entsprechend der Schwierigkeit, einen zeitlichen Vorgang durch eine einzige Zahl ausdrücken zu wollen. Schließlich beschränken wir uns, wenigstens zunächst, auf wirklich lyophobe Sole, bei denen die sogenannte

Ionenspreizung zwischen Ionen gleicher Wertigkeit experimentell praktisch verschwindet. Wir wählen als Paradigma etwa das negative As_2S_3-Hydrosol.

Nach dem kurz skizzierten Bilde ist der A.K. selbst, und nicht etwa die Aktivität (das Produkt aus f und c) maßgebend für die koagulierenden Eigenschaften des Dispersionsmittels. Der A.K. wird, bezogen auf eine Ionenart, nach der physikalischen Theorie für Wasser und 18° definiert als

$$-\log f^+ = 0{,}5 \cdot z_+^2 \cdot \sqrt{u},$$

worin z die Wertigkeit und u die Ionenstärke ist $= {}^1/_2\ (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2)$. m_+ und m_- sind die Molaritäten der beiden Ionen. Beiderlei Ionen kommen also in Betracht. Der Wert von f^+ variiert stark mit der Wertigkeit beider Ionen (und natürlich mit der Konzentration), wie Tabelle I zeigt.

Tabelle I. Molaritäten, die einem konstanten Aktivitätskoeffizienten ($f^+ = 0{,}70$) entsprechen, bei Variation der Wertigkeit und des Salztypus.

Salztypus + —	m bei $f^+ =$ konst. $= 0{,}70$	m relativ
1 —1	0,096 m	100 000
1_2—2	0,068	70 800
1_3—3	0,050	52 000
1_4—4	0,042	43 800
2 —1_2	0,002 2	2 290
2 —2	0,001 7	1 770
3 —1_3	0,000 22	229
3_2—2_3	0,000 17	177
3 —3	0,000 145	151
4 —1_4	0,000 040	42
6 —1_6	0,000 004	4

In der ersten Spalte finden wir den Salztypus angegeben, in der zweiten den Wert der Molarität der Salzlösung, der einem willkürlich gewählten konstanten Wert von $f^+ = 0{,}70$ entspricht[13]). Wir finden, daß je nach dem Bautypus und der Valenz der Ionen höchst verschiedene Konzentrationen (Molaritäten) ein und demselben Wert von f^+ entsprechen. Sehr kleine Konzentrationen hochwertiger Ionen vermindern den A.-Koeffizienten in gleichem Maße wie große Konzentrationen einwertiger Ionen. Dieselbe Intensität der interionalen Anziehung, also derselbe Grad der Spannung oder Verfestigung des kinetisch-statistischen Ionengitters wird erzielt durch sehr kleine Konzentrationen hochwertiger oder durch große Konzentrationen einwertiger Ionen, wie besonders die relativen Zahlen in der dritten Spalte zeigen.

Diese relativen Zahlen erinnern nun den Kolloidchemiker lebhaft an die relativen Flokkungswerte verschiedenwertiger Salze. Auch hier braucht man bekanntlich erheblich kleinere Konzentrationen vielwertiger als einwertiger Kationen, und auch hier haben die gleichgeladenen Nebenionen einen gewissen, wennschon schwächeren Einfluß auf den Flockungswert als die „dominierenden" Ionen von entgegengesetzter Ladung. Der Kolloidchemiker könnte in der Tat die in der zweiten Spalte von Tabelle I enthaltenen Molaritäten ohne Weiteres als das Beispiel einer Reihe von Flockungswerten auffassen. Wenn diese Auffassung richtig sein sollte, so ergäbe sich aus ihr der verblüffend einfache Schluß, daß anscheinend verschiedene Neutralsalze bei gleichem Werte des Aktivitätskoeffizienten flocken.

Es sind nun in den letzten 4 Jahren viele Hunderte von Flockungswerten daraufhin geprüft worden, ob hier nur eine zufällige Analogie vorliegt, oder ob es sich hier wirklich um eine quantitative Beziehung zwischen A.K. und Flockungswert handelt. Die Tabellen II—VI geben einige Beispiele dieser rechnerischen Prüfung.

Tabelle II.

As_2S_3. H. Schulze, J. prakt. Chem. **25**, 431 (1882).

Salztypus	Anzahl d. Salze $= a$	m_k (Mittel)	f^+
1 —1	11	0,109	**0,69**
1_2—2	5	0,057 8	**0,71**
1_3—3	1	0,037 5	**0,73**
1_4—4	1	0,040 5	**0,69**
2 —1_2	5	0,001 72	**0,72**
2 —2	6	0,002 46 (!)	***0,63**
3 —1_3	3	0,000 176	**0,72**
3_2—2_3	1	0,000 112	**0,74**
	33		

Mittel von f^+ (ohne *): **0,71** ± 0,03 (ca. 4 Proz.).
Mittel von f^+ (mit *): **0,70** ± 0,055 (ca. 8 Proz.).

Tabelle III.

As_2S_3. S. E. Linder und H. Picton, J. chem. Soc. London **67**, 63 (1895).

Salztypus	a	m_k (Mittel)	f^+
1 —1	13	0,095 4	**0,70**
1_2—2	4	0,031 6	**0,78**
2 —1_2	21	0,001 28	**0,75**
2 —2	7	0,001 86 (!)	***0,67**
3 —1_3	2	0,000 099	**0,78**
3_2—2_3	6	0,000 112	**0,74**
	53		

[13]) Über die besondere Berechnungsweise von f^+ bei Salzen mit mehreren Kationen im Molekül (z. B. $K_4Fe(CN)_6$) vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **75**, 39 (1936).

Tabelle III (Fortsetzung).

As_2S_3. H. Freundlich, Z. physik. Chem. **44**, 135 (1903).

Salztypus	a	m_k (Mittel)	f^+
1 —1	5	0,050 2	**0,77**
1_2—2	1	0,016 4	**0,83**
2 —1_2	1	0,000 672	**0,82**
2 —2	7	0,000 810	**0,77**
3 —1_3	2	0,000 093	**0,78**
3_2—2_3	1	0,000 046	**0,82**
	17		

Mittel von f_+: **0,80** $\pm$ 0,03 (3,8 Proz.).

Tabelle IV.

Sb_2S_3. H. Schulze, J. prakt. Chem. **27**, 328 (1883).

Salztypus	a	m_k (Mittel)	f^+
1 —1	2	0,129	**0,66**
1_2—2	2	0,073 2	**0,68**
2 —1_2	4	0,002 16	**0,69**
2 —2	2	0,004 02 (!)	**0,63**(!)
3 —1_3	1	0,002 47	**0,67**

Sb_2S_3. A. Iwanitzkaja-Orlowa, Kolloid-Beih. **18**, 1 (1923).

Salztypus	a	m_k (Mittel)	f^+
1—1	3	0,029 3	**0,82**
2—1_2 Chloride	4	0,000 362	**0,86**
Nitrate	4	0,000 475	**0,84**
3—1_3	3	0,000 023	**0,88**

Tabelle V. Einfluß der Nebenionen auf die Flockung von As_2S_3 (nach Wo. Pauli und E. Valkó).

Autor	Salz	F.-W. in Äquival.-mmol/L.	m_k	f^+
Freundlich	KCl	49,5	0,0495	**0,774**
Sol.-Konz.	K_2SO_4	65,5	0,0328	**0,774**
1,8 g/L.	$K_4Fe(CN)_6$	—	—	—
Ghoshu.Dhar	KCl	85	0,085	**0,72**
Sol-Konz.	K_2SO_4	100	0,050	**0,73**
3,7 g/L.	$K_4Fe(CN)_6$	185	0,046	**0,68**
Weiser und	KCl	33,2	0,0332	**0,811**
Nicholas	K_2SO_4	43,5	0,0218	**0,812**
Sol-Konz.	$K_4Fe(CN)_6$	71,2	0,0178	**0,791**
6,0 g/L.				

Tabelle VI.

Fe_2O_3. H. Freundlich, Z. physik. Chem. **44**, 135 (1903).

Salztypus	a	m_k (Mittel)	f^- (pos. Sol)
1 —1	5	0,011 75	**0,88**
1_2—2	4	0,000 296	**0,87**
2 —2	2	0,000 21	**0,88**

Tabelle VI (Fortsetzung).

Dasselbe. H. Freundlich, Joachimsohn und Ettisch, Z. physik. Chem. **141**, 249 (1929). Komplexe Me(CN)-Salze.

1 —1	1	0,013	**0,88**
1_2—2	1	0,000 39	**0,86**
1_3—3	1	0,000 031	**0,87**
1_4—4	1	0,000 015	**0,80**

In den Tabellen bedeutet m_k die flockende Molarität. Um die Kationenspreizung zu eliminieren[14]), wurden stets die Mittelwerte von m_k einer Valenzklasse von Ionen der Rechnung zugrunde gelegt.

Die Tabellen, die um Dutzende ähnlicher vermehrt werden könnten, zeigen, daß der A.K. tatsächlich ein annäherndes Maß für die flockende Kraft von Neutralsalzen auf hydrophobe Sole ist. Berechnet man die f^+-Werte der flockenden Molaritäten, so erhält man in erster Annäherung konstante Zahlen, wie die letzten Spalten der Tabellen zeigen. Elektrolythaltige Dispersionsmittel flocken bei annähernd gleichem Werte des A.K. des dominierenden Ions.

Das ist eine erste quantitative Erkenntnis auf Grund dieser neuen Betrachtungsweise. Der Gedanke, daß Sole nicht dann koagulieren, wenn ihre Mizellen sich in gleichem physikalisch-chemischen Zustande befinden, sondern vielmehr dann, wenn ihre Dispersionsmittel sich in gleichem physikalisch-chemischen Zustande befinden, scheint also im Prinzip richtig zu sein, und fruchtbarer als die alte Vorstellung. Denn mit der ersteren Vorstellung ist es in der über hundert Jahre alten Geschichte des Koagulationsproblems noch niemals gelungen, die Koagulationskraft von Neutralsalzen beliebiger Wertigkeit durch eine Zahl, durch eine Koagulationskonstante (für ein gegebenes Sol) auszudrücken.

4. Ist diese Beziehung, die wir den I. A.K.-Satz nennen, richtig, so folgt automatisch bzw. mathematisch aus ihr eine neue quantitative Fassung der bekannten Schulze-Hardy'schen Wertigkeitsregel. Die früheren mathematischen Formen dieser Regel, z. B. die von Whetham, Robertson und auch vom Verfasser selbst waren ungenügend schon darum, weil in ihnen der Einfluß der gleichgeladenen Nebenionen nicht berücksichtigt wurde. Aus der Beziehung $f_k^+ =$ konst. und der Definitionsgleichung des A.K. ergibt sich nunmehr für die relative mole-

[14]) Bekanntlich flocken die verschiedenen Kationen derselben Wertigkeit, z. B. Li, K, Na, Rb, Cs, nicht genau gleich stark. Näheres über diese Kationenspreizung wird weiter unten (Abschn. 9) gesagt.

Soeben erschien:

HOCHFREQUENZ-KERAMIK

von

DR. ERNST ALBERS-SCHÖNBERG
BERLIN

Unter Mitwirkung von

Obering. H. HANDREK / Dipl.-Ing. W. SOYCK

Dr.-Ing. A. UNGEWISS

XI, 171 Seiten. Mit 97 Abbildungen

Preis RM 11.—, in Leinen gebunden RM 12.—

(Industrielle Keramik. Herausgegeben von Prof. Dr. Walter Steger-Berlin. Band 2)

Dieses Werk gibt einen instruktiven Einblick in die Herstellung und Verwendung keramischer Isolierstoffe in der Hochfrequenztechnik.

Es werden die Werkstoffe unter Berücksichtigung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften behandelt, die Verfahren zur Aufbereitung der Masse, das Formen, Trocknen, Brennen und Schleifen besprochen, die Verbindungsverfahren keramischer Hochfrequenz-Isolierstoffe mit Metall und Glas einer Betrachtung unterzogen, die Verwertbarkeit der Isolierstoffe gezeigt u. a. m. Ein besonderer Abschnitt ist den Hochfrequenzkondensatoren gewidmet.

Dem Buch, das auf den neuesten Erkenntnissen in Wissenschaft und Technik fußt, kommt eine große Bedeutung für Praxis und Forschung zu.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Aus dem Inhalt (Hauptkapitel)

Erster Teil: Rohstoffgrundlage und chemischer Aufbau
Von Dr. Ernst Albers-Schönberg

I. Physikalische Vorbemerkung

II. Historischer Rückblick
A. Steatite - B. Kondensatorbaustoffe - C. Werkstoffe kleiner Wärmedehnung - D. Feinporöse Werkstoffe

III. Übersichtstafeln keramischer Isolierstoffe

IV. Beschreibung der Werkstoffe
A. Steatite - B. Werkstoffe der Rutilgruppe (Kondensatorbaustoffe) - C. Werkstoffe kleiner Wärmedehnung - D. Feinporöse Werkstoffe - Schrifttum

Zweiter Teil: Die Fertigungsverfahren d. Hochfrequenzkeramik
Von Dr.-Ing. A. Ungewiß

I. Allgemeine feinkeramische Verfahren
A. Die Aufbereitung der Masse - B. Die Eigenschaft der Plastizität - C. Die Formgebung - D. Das Trocknen und Brennen der Formlinge - E. Das Glasieren - F. Die Bearbeitung nach dem Brande - G. Richtlinien für die Gestaltung der Isolierkörper - H. Toleranzen für keramische Fertigung

II. Zusätzliche Verfahren für besondere Formungsaufgaben
A. Fertigung verwickelter Handmuster und Modellteile durch Bearbeitung im verglühten Zustand und Zusammenglasieren gebrannter Teile - B. Herstellung von Modellteilen aus Hilfswerkstoffen - Schrifttum

Dritter Teil: Verbindungsverfahren keramischer Hochfrequenz-Isolierstoffe mit Metall und mit Glas
Von Obering. H. Handrek

I. Grundsätzliche Anforderungen an die Eigenschaften der Verbindungsstoffe

II. Keramik-Metallverbindungen für mechanische Zwecke

III. Keramik-Metallverbindungen für mechanische u. elektrische Zwecke
A. Eingebrannte Metallbeläge - B. Andere Metallisierungsverfahren

IV. Hochvakuumdichte Verschmelzungen
A. Keramik-Glasverschmelzungen - B. Vakuumdichte Stromeinführungen in keramische Gefäße - C. Keramik-Metallverschmelzungen - D. Anwendungen in der Hochfrequenz- und Vakuumtechnik - Schrifttum

Vierter Teil: Die physikalischen Eigenschaften der keramischen Hochfrequenz-Isolierstoffe
Von Dipl.-Ing. W. Soyck

I. Vorbemerkung
A. Allgemeine Stellung der keramischen Stoffe - B. Die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften

II. Stoffliche Raumerfüllung
A. Dichtigkeitsgrad - B. Wasseraufnahme und Fuchsinprobe

III. Mechanische Eigenschaften
A. Statische Festigkeit - B. Spannungs-Dehnungs-Schaubild - C. Schwingungsfestigkeit

IV. Thermische Eigenschaften
A. Wärmebeständigkeit - B. Wärmedehnung und Temperaturwechselbeständigkeit

V. Elektrische Eigenschaften
A. Verschiebungsfeld und Strömungsfeld - B. Die elektrischen Eigenschaften der keramischen Isolierstoffe - Schrifttum

Fünfter Teil: Die Verwendung der keramischen Isolierstoffe in der Hochfrequenztechnik
Von Dipl.-Ing. W. Soyck

I. Der Verlustfaktor in der Hochfrequenztechnik
A. Arbeitsweise der Schwingungskreise und Bandbreite - B. Resonanzwiderstand und Verstärkung - C. Schaltungen der Praxis - D. Schwingungskreise für Kurzwellen - E. Wirkung verlustbehafteter Isolation - F. Leitungen

II. Keramische Teile in Empfängern
A. Aufbau der Empfänger - B. Spulenhalterungen - C. Kondensatorenhalterungen - D. Grundplatten, Leisten u. a. - E. Temperaturgang von Schwingkreisgliedern und Schwingungskreisen

III. Keramische Teile in Sendern
A. Aufbau der Sender - B. Spulen und Kondensatorenhalterungen - C. Antennenisolation

IV. Keramische Teile im Leitungsbau
Schrifttum

Sechster Teil: Keramische Hochfrequenzkondensatoren
Von Obering. H. Handrek

I. Allgemeiner Aufbau der Kondensatoren
A. Keramische Werkstoffe als Dielektriken - B. Metallbeläge - C. Stromzuführungen - D. Formgebung

II. Physikalische Eigenschaften
A. Zeitliche Änderung und Temperaturnachwirkung - B. Kapazität und Verlustfaktor - C. Frequenz- und Temperaturunabhängigkeit; Zeitkonstante - D. Feuchtigkeitsabhängigkeit - E. Spannungsabhängigkeit und Durchschlagfestigkeit

III. Ausführungsformen und Anwendungsgebiete der Hochfrequenzkondensatoren
A. Kleinkondensatoren (Rundfunkausführung) - B. Kondensatoren für mittlere Hochfrequenzspannungen und Hochfrequenzleistungen - C. Kondensatoren für hohe Hochfrequenzspannungen und Hochfrequenzleistungen

IV. Ausblick
Schrifttum - Tabellenanhang - Namenverzeichnis - Sachverzeichnis

Weitere Bände der Sammlung „Industrielle Keramik" befinden sich in Vorbereitung

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

ROHSTOFFBETRIEBE DER KERAMISCHEN INDUSTRIE

Von Dr.-Ing. **ALFRED LAUBENHEIMER**

Stellvertretender Direktor des Deutschen Forschungsinstitutes für Steine und Erden Köthen/Anh.

X, 145 Seiten, 56 Abb. (1934). Preis RM. 10.50, geb. RM. 11.50

(Industrielle Keramik, Band 1)

INHALT: I. Die rechtliche Sicherstellung der Lagerstätte - II. Das Schürfen - III. Die Untersuchung der Bauwürdigkeit einer Lagerstätte - IV. Das Entwerfen des Bergbaubetriebes - V. Das Aufschließen einer Lagerstätte und ihre Vorrichtung zum Abbau - VI. Die Abbauverfahren - VII. Die Gewinnungsarbeiten und -geräte - VIII. Förderung und Fördermittel - IX. Wasserhaltung - X. Aufbereitung von keramischen Rohstoffen - XI. Betriebskontrolle - Sachregister.

Als erste Monographie einer Sammlung von Einzeldarstellungen über die industrielle Keramik bringt das vorliegende Büchlein eine ausgezeichnete Übersicht der Rohstoffbetriebe. Der Standpunkt der Darstellung ist im wesentlichen der praktisch-bergwirtschaftliche, so wird sehr eingehend die Erschließung und Verwertung nutzbarer Rohstoff-Lagerstätten geschildert. Dem Referenten ist keine ähnliche, so vorzügliche klare und vollständige Behandlung dieses wichtigen Gebietes der praktischen Keramik bekannt. Das Buch füllt in dieser Beziehung jedenfalls eine erhebliche Lücke unserer bisherigen keramischen Literatur sehr befriedigend aus. . . . Das Buch entspricht in jeder Beziehung dem Wunsche nach einer gründlichen Behandlung der keramischen Technologie; es wird daher alle Beachtung im keramischen Betriebe verdienen. **Zeitschrift für physikalische Chemie.**

KERAMIK

Von Dipl.-Ing. **ERNST P. BAUER**

Chemiker der Chem.-techn. Versuchsanstalt bei der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin

XII, 143 Seiten, mit 31 Abb. (1923). RM. 3.60, geb. RM. 4.70

(Technische Fortschrittsberichte, Band 1)

INHALT: **A. Allgemeine Keramik:** I. Tone und Kaoline — II. Physikalisches, chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten der Rohmaterialien allein und in Mischung miteinander und mit anderen Materialien — III. Untersuchungsmethoden. — **B. Spezielle Keramik:** I. Massen — II. Glasuren. — **C. Fabrikation:** I. Aufbereitung — a) Entwässerung — b) Zerkleinerung — II. Formgebung — III. Trocknen — IV. Brennen — a) Öfen — b) Hilfsöfen. — **D. Die keramische Literatur.** (Neuauflage in Vorbereitung).

An einer solchen Zusammenstellung hat es seit langer Zeit gefehlt und sie ist um so mehr zu begrüßen, als es in der bis in die neueste Zeit hinein vielfach noch vorwiegend erfahrungsmäßig arbeitenden Keramik nunmehr auch dem Praktiker ermöglicht wird, sich darüber zu unterrichten, wie die ihm vertrauten Vorgänge der Fabrikation wissenschaftlich aufgeklärt und zerlegt werden, ein Vorteil, der es ihm ermöglicht, seine Beobachtungen zu verschärfen, neue Kombinationen aufzustellen und dadurch Anregungen für neue Arbeiten zu geben. Die Einteilung des Stoffes ist klar und übersichtlich. **Tonindustrie-Zeitung.**

KERAMISCHE MATERIALKUNDE

Beschreibung der Masse-, Glasur- und Brennmaterialien sowie der Farbstoffe

Handbuch für den Praktiker und Hilfsbuch für den Schul- und Selbstunterricht

Von Prof. **G. JAKÓ**

Leiter der keram. Werkstätte an der Staatl. Kunstgewerbeschule in Reval

Durchgesehen und mit einem Originalbeitrag über:

Die Technik vernünftiger Kalkulation keramischer Mineralien

Von **R. JÄGER**, Lauf i. B.

VIII, 153 Seiten. (1928). RM. 6.75, geb. RM. 8.—

INHALT: I. Die in der Keramik vorkommenden chemischen Stoffe — I. Verbindungen, die mit saurem Charakter zur Wirkung kommen — II. Verbindungen, die mit basischem Charakter zur Wirkung kommen — A. Solche ohne färbende Eigenschaft — B. Solche mit färbender Eigenschaft — **II. Keramische Rohmaterialien — III. Brennmaterialien. — Anhang.** Über die Technik der vernünftigen Kalkulation keramischer Mineralien von R. Jäger, Lauf.

Der in der Praxis stehende Keramiker sollte dieses Buch nicht entbehren. Die Güte des fertigen Fabrikats hängt hauptsächlich von der richtigen Auswahl und dem richtigen Mischungsverhältnis des verwendeten Rohstoffes ab; deshalb ist dieses Buch für die Auswahl und Beurteilung der Rohmaterialien von großem Nutzen. Wir finden Tabellen über Schmelzpunkte und spezifische Gewichte, Berechnung von Farbkörpern und Glasursätzen vor, sowie eine Liste über alle für die keramische Industrie in Frage kommenden Materialien. **Südd. Tonindustrie.**

KOLLOIDCHEMIE IN DER KERAMIK

Von Dr.-Ing. **HANS KOHL,** Berlin-Charlottenburg

V, 52 Seiten, mit 20 Abbildungen. (1931). Preis RM. 4.—

Sonderausgabe aus: *R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl.)*

INHALT: **A. Allgemeine Keramik.** 1. Rohstoffe — 2. Einteilung der Tonwaren — 3. Die Aufbereitung der keramischen Massen und ihre Prüfung — 4. Die Formgebung — 5. Das Trocknen — 6. Das Brennen — 7. Glasuren — 8. Farben — **B. Spezielle Keramik.** 1. Ziegel- und Baukeramiken — 2. Feuerfeste Erzeugnisse — 3. Töpfereierzeugnisse — 4. Steingut — 5. Steinzeug — 6. Porzellan.

Aus enger Verbindung zwischen Technik und Wissenschaft hervorgegangen, gibt das Buch eine wertvolle Zusammenfassung dessen, was die Kolloidchemie für die Keramik sowohl bezüglich der Erklärung bekannter Vorgänge als auch in bezug auf neue Möglichkeiten in der Entwicklung der keramischen Industrie geleistet hat. In diesem Sinne wird das Buch zur Vertiefung des Verständnisses und als Quelle neuer Anregungen ein zuverlässiger Ratgeber sein. **Tonindustrie-Ztg.**

WÄRMEWIRTSCHAFT IN DER KERAMISCHEN INDUSTRIE

Von Dr. **WALTER STEGER**

Professor für Keramik an der Technischen Hochschule Berlin

X, 147 Seiten, mit 48 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1927).

Preis RM. 7.20, geb. RM. 8.50

(Wärmelehre und Wärmewirtschaft in Einzeldarstellungen, Band 5)

INHALT: A. Wirkung des Trocknens und Brennens auf keramische Erzeugnisse — B. Das Trocknen in der Keramik — C. Das Brennen in der Keramik — D. Meßgeräte zur Überwachung des Trocken- und Brennbetriebes — E. Organisation der Wärmeüberwachung — F. Beispiele von Wärmebilanzen. Anhaltszahlen für den Wärmebedarf zum Brennen von keramischen Erzeugnissen — Anhang: Zahlentafeln für den praktischen Gebrauch — Literatur — Autorenregister — Sachregister.

Die Schrift ist eine hervorragende Bereicherung der keramischen Literatur und verdient weiteste Verbreitung in der keramischen Industrie, wo sie nur Gutes stiften kann, indem sie anregt und hilft, die brenntechnischen Prozesse in bezug auf Wirtschaftlichkeit zu untersuchen und entsprechend zu leiten. **Sprechsaal.**

Der Verfasser gibt in dem Buch eine genaue Übersicht über alle Vorgänge im Brande und beim Trocknen, so daß der in der Praxis stehende Keramiker die Möglichkeit hat, seinen Brand bewußt nach den Forderungen seiner Masse einzurichten. Auch dem Studierenden kann das Buch bestens empfohlen werden. **Keramos.**

WÄRMEWIRTSCHAFT IN DER ZEMENTINDUSTRIE

Von Dr.-Ing. **HANS BUSSMEYER,** Dessau

X, 81 Seiten, mit 31 Abb. und 34 Tab. (1931). Preis RM. 6.—, geb. RM. 7.20

(Wärmelehre und Wärmewirtschaft, Band 10)

Der Verlag konnte nicht leicht einen geeigneteren Mitarbeiter für das Thema „Wärmewirtschaft in der Zementindustrie" finden als den auf diesem Gebiete sehr erfahrenen Verfasser. Die Bearbeitung war um so schwieriger, als sowohl die Maschinenfabriken als auch die Zementwerke in der Herausgabe von Versuchsergebnissen große Zurückhaltung üben. . . . Das Buch erfüllt nicht nur seinen Zweck, einen Überblick über die Wärmewirtschaft in der Zementindustrie zu geben, sondern es erleichtert dem in wärmetheoretischen Berechnungen weniger Geübten auch die selbständige Weiterarbeit. Es wird daher allen Kreisen in der Zementtechnik willkommen sein.

Keramische Rundschau und Kunst-Keramik.

ZEMENT

Von Dipl.-Ing. **F. WECKE**, Oppeln

VIII, 95 Seiten, mit 55 Abbildungen. (1930)

Preis RM. 4.30, gebunden RM. 5.40

(Technische Fortschrittsberichte, Band 25)

INHALT: **I. Der Begriff „Zement" — II. Der Portlandzement — III. Hüttenzemente — IV. Spezialzemente — V. Tonerdezemente** — Statistisches und Wirtschaftliches — Patentregister, Autoren- und Sachregister.

Der wohlbekannte Zementfachmann gibt in diesem Buche eine Übersicht der Entwicklung der Zemente und der Zementindustrie in den letzten drei Dezennien in einer meisterhaft klaren, bestimmten und kurzen Form. **Zeitschrift für Physikalische Chemie.**

Will man sich in kurzer prägnanter Weise über Zemente unterrichten, so erfüllt das vorliegende Werk diese Aufgabe in vollendeter Weise. Es enthält alles Wissenswerte über den Portlandzement, seine Rohstoffe, Aufbereitung und Prüfung. Berücksichtigung finden auch die hochwertigen Zemente, Spezialzemente und Hüttenzemente. **Zement.**

Der Inhalt deckt sich in allem mit dem neuesten Stande der Zementtechnik und Zementchemie. Die reiche Literaturangabe macht das Buch zu einem Nachschlagewerk für die jüngsten Fortschritte auf dem Gebiete des Zementes. — Es stellt eine wertvolle Gabe dar, nicht nur für den, der sich erstmalig über Zement unterrichten will, sondern vor allem auch für den Praktiker, der sein Wissen ohne großes Zeitopfer mit den neuesten Fortschritten der Technik und Wissenschaft bereichern will. **Die Bautechnik.**

GLAS

Seine Herstellung und Verwendung

Von Dr. **F. H. ZSCHACKE**, Berlin

Mit einem Begleitwort von Dr. F. Eckert, Berlin

XVI, 208 Seiten, mit 23 Abbildungen. (1930). Preis RM. 10.80, geb. RM. 12.—

(Technische Fortschrittsberichte, Band 24)

INHALT: I. Die Glasrohstoffe und die Methoden zu ihrer Untersuchung — II. Das Aufbereiten und Mischen der Rohstoffe — III. Das Schmelzen des Glases — IV. Das Glas im Verarbeitungszustande — V. Das Kühlen des Glases — VI. Die Wärmeeigenschaften des Glases — VII. Elastische Eigenschaften — VIII. Die optischen Eigenschaften der Gläser — IX. Die elektrischen Eigenschaften des Glases — X. Das Verhalten des Glases gegen Gase und Flüssigkeiten — XI. Die chemische Analyse des Glases — XII. Zusammensetzung und Eigenschaften der technischen Gläser — XIII. Die Bearbeitung des fertigen Glaskörpers — XIV. Glasfehler — XV. Kristallisation und Konstitution der Silikate — XVI. Die Konstitution des Glases — XVII. Maschinen zur Verarbeitung des Glases — XVIII. Die in der Glasindustrie verwendeten Öfen und die feuerfesten Materialien — Zusammenfassende Literatur — Autoren- und Sachregister.

. . . Der Verfasser hat es verstanden, in gedrängtester Form ein übersichtliches Bild von der Forschungsarbeit auf allen Gebieten der Glaserzeugung und -veredlung zu geben und die wesentlichen Fortschritte hervorzuheben, die sich auch auf die maschinelle Bearbeitung des Glases erstrecken. — Der Verfasser hat sich eine große Aufgabe gestellt, er hat sie glänzend gelöst und damit der Glasindustrie einen großen Dienst erwiesen; sein Buch ist für jeden, der im Glasgebiet forschend tätig ist oder sich über dessen Fortschritte unterrichten will, unentbehrlich, und das sichert ihm weiteste Verbreitung. **Sprechsaal.**

DER MAGNESIT und seine Verarbeitung

Von Dipl.-Ing. **R. BANCO**, Essen (Ruhr)

Mit einer Einführung von Dr. Karl A. Goslich, Berlin

VIII, 64 Seiten, mit 26 Abbildungen. (1932). RM. 5.—, geb. RM. 5.80

(Technische Fortschrittsberichte, Band 28)

INHALT (Hauptkapitel): Einleitung. 1. Rohmagnesit — 2. Der kaustisch gebrannte Magnesit — 3. Der Sintermagnesit — 4. Formsteine aus Magnesit — 5. Die Mikrostruktur der Magnesitsteine — Literaturverzeichnis — Sachregister.

Das Buch ist die erste zusammenfassende Darstellung dieses wichtigen feuerfesten Baustoffes, seiner Herstellung und seiner Verarbeitung im deutschen Schrifttum. Gestützt auf eigene praktische Erfahrung hat der Verfasser ein sehr nützliches Buch geschaffen, in dem alles Wichtige zur Darstellung gebracht ist, ohne mit nebensächlichen Fragen Zeit zu verlieren. Damit füllt das Buch wirklich einmal eine Lücke im Schrifttum aus und hält sich trotz des gediegenen Inhalts in einer Preislage, die allen Interessenten die Anschaffung ermöglicht; es wird vielen willkommen sein. **Tonindustrie-Zeitung.**

DER LÖSS UND SEINE GEOTECHNISCHEN EIGENSCHAFTEN

Geologie und Verbreitung, Erdstoffphysik, Erdbaumechanik und Geotechnik der Löße und Lößlehme, Schluffe, Silte und anderer Stauberden, Aschen und Staube. — Für Bauingenieure und Ingenieurgeologen, sowie Architekten, Bergingenieure, Bodenkundler, Geologen und Geographen.

Von Dr.-Ing. Alfred Scheidig, Regierungsbaumeister
Wissenschaftl. Assistent am Erdbaulaboratorium der Sächsischen Bergakademie Freiberg
Mit einer Einführung von Professor Dr.-Ing. F. Kögler
Vorstand des Erdbaulaboratoriums der Sächs. Bergakademie Freiburg

XII, 233 Seiten, mit 192 Abb. u. 6 Tab. (1934). RM. 18.—, geb. RM. 20.—

Der Verfasser des obigen Buches hat an vielen Stellen Europas Lößvorkommen eingehend studiert, die Ergebnisse seiner Untersuchungen systematisch geordnet und in die überraschend reiche Lößliteratur (das Buch enthält 580 Schrifttumshinweise) mit bewundernswürdigem Fleiß und seltener Gründlichkeit eingereiht. Auf diese Weise ist ein Werk entstanden, das den Löß in (I) geologisch-geographischer, (II) chemisch-physikalischer und (III) bautechnischer Hinsicht in einer für den Bauingenieur und Ingenieurgeologen gleich geeigneten Weise mustergültig behandelt.
Jeder Bauingenieur, der Scheidigs Buch, dem Prof. Dr.-Ing. F. Kögler ein treffendes Geleitwort mit auf den Weg gegeben hat, aufmerksam liest, wird von den zahlreichen, darin enthaltenen Winken mit Vorteil Gebrauch machen, sobald der Löß in irgendeiner Form in seinem Arbeitsgebiet auftaucht. **Der Bauingenieur.**

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE MINERALOGIE UND PETROLOGIE

Die Fortschritte in den letzten zehn Jahren

Von Prof. Dr. Wilhelm Eitel
Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Berlin-Dahlem

VIII, 174 Seiten, mit 53 Abb. (1926). Preis RM. 7.20, geb. RM. 8.40
(„Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 13)

Ein berufener Vertreter des behandelten Wissensgebietes, hat es der Verfasser verstanden, aus der umfangreichen Literatur der letzten zehn Jahre das Wichtige auszuwählen, in dem vorliegenden Bericht in mustergültiger Weise und in gedrängter Form darzustellen und kritisch zu beleuchten. Das Buch entspricht zweifellos einem Bedürfnis. Es ist unentbehrlich für die vielen, denen es nicht möglich ist, die einschlägige inländische, geschweige denn die hier stark vertretene ausländische Literatur durch Kenntnisnahme der Originalarbeiten zu verfolgen. Und sein Erscheinen ist warm zu begrüßen von jedem, der sich mit einschlägigen Arbeiten befaßt und der hier reiche Belehrung, aber auch Anregung für eigene Forschungen findet. Gute Abbildungen und genaue Literaturangaben begleiten den Text. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich. **Zeitschrift für Elektrochemie.**

HANDBUCH DER MINERALCHEMIE

Unter Mitwirkung von mehr als 60 Fachgelehrten des In- und Auslandes

Herausgegeben von **C. Doelter** u. **H. Leitmeier**

Vier Bände, mit zahlreichen Abbildungen und Kurven

Band I: Allgemeine Einleitung — Kohlenstoff — Karbonate — Silikate I. XIV, 1008 S., mit 125 Abb. Preis RM. 50.—, geb. RM. 54.—
Band II, 1. Teil: Silikate. XVI, 848 S., mit 37 Abb. u. 3 Tafeln. Preis RM. 42.—, geb. RM. 46.—
Band II. 2. Teil: Silikate dreiwertiger Metalle. XIV, 1144 S., mit 18 Abb. und 1 Tafel. Preis RM. 50.40, geb. RM. 54.—
Band II, 3. Teil: Silikate dreiwert. Metalle. XII, 472 S., mit 6 Abb. Preis RM. 21.60, geb. RM. 25.20
Band III, 1. Teil: Die Elemente und Verbindungen von: Ti, Zr, Sn, Th, Nb, Ta, N, P, As, Sb, Bi, V und H. XXII, 965 S., mit 17 Abb. Preis RM. 45.—, geb. RM. 48.60
Band III, 2. Teil: Enthält Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Ra B, Al, Ga, In, Tl, Metalle der seltenen Erden, Fe, Mn, Co, Ni und Platinmetalle. XVI 1244 S., mit 140 Abb. und zahlreichen Tabellen. Preis RM. 54.—, geb. RM. 58.50
Band IV, 1. Teil: Schwefelverbindungen. XX, 1003 S., mit 71 Abb. Preis RM. 49.60, geb. RM. 52.20
Band IV, 2. Teil: Sulfate, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Haloidsalze und Salzlagerstätten. XX, 1494 S., mit 218 Abb. Preis RM. 72.—, in Halbleder geb. RM. 79.20
Band IV, 3. Teil (Schlußband): Halloidsalze, Fluoride, Edelgase, organische Verbindungen (Kohlen, Asphalt, Erdöl), Nachträge, Generalregister. XXII, 1174 S., mit 109 Abb. Preis RM. 57.60, geb. RM. 61.20

Preis des Gesamtwerkes RM 468.—. — *Jeder Band ist einzeln käuflich.*

. . . Nicht nur der Mineraloge oder Geologe vom Fach, nicht nur der Chemiker oder Berg- und Hüttenmann werden in diesem Handbuch, in dem 90 Spezialfachleute auf insgesamt fast 10 000 Seiten ihr Wissen niedergelegt haben, den größten Nutzen ziehen, sondern alle, die an der Verwertung der Erdschätze direkt oder indirekt mitarbeiten, werden in dem Werke Auskunft, Förderung und Anregung finden. Möge das Werk zum Nutzen der Wissenschaft und Technik weiteste Verbreitung finden. **Tonindustrie-Zeitung.**

. . . Klarheit des Stils, erschöpfende Behandlung der einzelnen Abschnitte, Sachlichkeit und Gründlichkeit, Eigenschaften, an die immer wieder zu erinnern durchaus gerechtfertigt ist. **Sprechsaal.**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

KOLLOIDCHEMISCHE TECHNOLOGIE

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie u. Technik

unter Mitarbeit von über 30 Fachgenossen herausgegeben von Dr. Dr. **R. E. Liesegang**

2., vollständig umgearbeitete Auflage. VIII, 1085 S., mit 376 Abb., 2 Tafeln u. zahlr. Tab. (1932). Preis RM. 68.—, in Halbleder geb. RM. 72.—

INHALT: (Hauptkapitel): Einleitung. — Die Herstellung kolloider Lösungen anorgan. Stoffe. — Absorptions-(Entfärbungs-)Mittel (mit Ausnahme der Aktivkohle). — Aktive Kohle. — Putzmittel. — Seifen. — Schmiermittel. — Textilindustrie. — Kunstseide. — Papier. — Holzimprägnierung. — Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe. — Tinten. — Leim und Gelatine. — Klebstoffe und Kitte. — Gerberei. — Plastizität und Plastizierung. — Plastische Massen. — Kautschuk. — Elektrotechnische Isolierstoffe. — Asphalt und Teere. — **Keramik.** — **Portlandzement.** — **Gips.** — **Glas.** — Wasser und Abwasser. — Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie. — Elektroosmose. — Molkereiprodukte. — Lipoide. — Zuckerindustrie. — Mehl u. Brot. — Bierbrauerei. — Pflanzenschutz. — Düngemittel. — Metallurgie. — Flotation. — Photographie. — Schlußwort. — Register.

. . . Nicht nur der Chemiker, sondern auch der Techniker der verschiedensten Berufszweige, der chemischen Großindustrie usw. wird hier nicht nur Belehrendes, sondern Praktisches für seinen Beruf in reichem Maße finden . . . **Allgem. österr. Chemiker- und Techniker-Zeitung.**

. . . Das vorliegende Werk darf als grundlegend für die kolloidchemische Betrachtungsweise der chemisch-technischen Industrie bezeichnet werden und verdient daher größte Beachtung, um so mehr als die Darstellung überaus klar und verständlich ist. **Sprechsaal.**

. . . und ist wohl das beste grundlegendste Werk, das in lehrreicher und anregender Weise die Anwendungen der Kolloidchemie auf technische Probleme vermittelt. **Zement.**

ELASTIZITÄT, PLASTIZITÄT UND STRUKTUR DER MATERIE

Von Dr. **R. Houwink**

Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Kapitel über „Die Plastizität der Kristalle" von Dr. W. G. Burgers

Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

und einem Geleitwort von Präsident Dr.-Ing., Dr.-Ing. e. h. E. Seidl

Präsident des Staatl. Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem

XVI, 367 S., mit 230 Abb. RM. 33.—, in Leinen geb. RM. 35.—

Der besondere Wert des Buches liegt in der umfassenden Zusammenstellung der Literatur auf dem genannten Gebiet und ihrer kritischen Bearbeitung. . . . Hier wird eine weite und fühlbare Lücke ausgefüllt. . . . die Gedanken Houwinks werden allen Chemikern, Physikern und Technologen, die auf diesem Gebiet tätig sind und an die sich der Verf. besonders wendet, eine Fülle von Anregungen übermitteln. **Angewandte Chemie.**

DIFFUSION UND CHEMISCHE REAKTION IN FESTEN STOFFEN

Von Dr. **Wilhelm Jost**

Professor an der Technischen Hochschule Hannover

VIII, 231 Seiten, mit 60 Abb. (1937). Preis RM. 20.—, geb. RM. 21.—

(Die chemische Reaktion, Band 2)

Dem Leser, der den Dingen ferner steht, kann die Monographie zur Information über ein in lebendiger Entwicklung befindliches Forschungsgebiet wärmstens empfohlen werden. Wer aber selbst auf dem Gebiet der Reaktionen fester Stoffe forschend tätig ist, wird ihr eine Fülle von Anregungen verdanken. **Zeitschrift für physikalische Chemie.**

ABFALLSTOFFE

der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung

Von **Emil J. Fischer**, Technischer Chemiker, Berlin

X, 156 S., mit 40 Abb. (1936). RM. 9.—, geb. RM. 10.—

(Technische Fortschrittsberichte, Band 36)

INHALT (Hauptkapitel): A. Allgemeines. — B. Spezieller Teil: I. Abfallstoffe aus der anorganisch-chemischen Großindustrie. — II. Abfallstoffe der Silikatindustrie. — III. Abfälle aus der Eisenhüttenindustrie. — IV. Abfälle aus der Metallhüttenindustrie (ausschließlich der Gewinnung der Edelmetalle und seltenen Metalle). — Anhang. — Literaturverzeichnis. — Patentnummernverzeichnis. — Namenregister. — Sachregister.

Bei Durchsicht der Schrift staunt man über die Menge der Abfallstoffe, die es gibt und von denen viele als wertlos weggeworfen werden; die heutige wirtschaftliche Lage gebietet aber, ihrer Verwertung erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Das Buch verdient daher allgemeine Beachtung. **Sprechsaal.**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig.

KOLLOIDCHEMISCHE TECHNOLOGIE

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie u. Technik

unter Mitarbeit von über 30 Fachgenossen herausgegeben von Dr. Dr. **R. E. Liesegang**

2., vollständig umgearbeitete Auflage. VIII, 1085 S., mit 376 Abb., 2 Tafeln u. zahlr. Tab. (1932). Preis RM. 68.—, in Halbleder geb. RM. 72.—

INHALT: (Hauptkapitel): Einleitung. — Die Herstellung kolloider Lösungen anorgan. Stoffe. — Absorptions-(Entfärbungs-)Mittel (mit Ausnahme der Aktivkohle). — Aktive Kohle. — Putzmittel. — Seifen. — Schmiermittel. — Textilindustrie. — Kunstseide. — Papier. — Holzimprägnierung. — Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe. — Tinten. — Leim und Gelatine. — Klebstoffe und Kitte. — Gerberei. — Plastizität und Plastizierung. — Plastische Massen. — Kautschuk. — Elektrotechnische Isolierstoffe. — Asphalt und Teere. — **Keramik.** — **Portlandzement.** — **Gips.** — **Glas.** — Wasser und Abwasser. — Emulsionszerstörung in der Erdölindustrie. — Elektroosmose. — Molkereiprodukte. — Lipoide. — Zuckerindustrie. — Mehl u. Brot. — Bierbrauerei. — Pflanzenschutz. — Düngemittel. — Metallurgie. — Flotation. — Photographie. — Schlußwort. — Register.

. . . Nicht nur der Chemiker, sondern auch der Techniker der verschiedensten Berufszweige, der chemischen Großindustrie usw. wird hier nicht nur Belehrendes, sondern Praktisches für seinen Beruf in reichem Maße finden . . . **Allgem. österr. Chemiker- und Techniker-Zeitung.**

. . . Das vorliegende Werk darf als grundlegend für die kolloidchemische Betrachtungsweise der chemisch-technischen Industrie bezeichnet werden und verdient daher größte Beachtung, um so mehr als die Darstellung überaus klar und verständlich ist. **Sprechsaal.**

. . . und ist wohl das beste grundlegendste Werk, das in lehrreicher und anregender Weise die Anwendungen der Kolloidchemie auf technische Probleme vermittelt. **Zement.**

ELASTIZITÄT, PLASTIZITÄT UND STRUKTUR DER MATERIE

Von Dr. **R. Houwink**
Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Kapitel über „Die Plastizität der Kristalle" von Dr. W. G. Burgers
Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

und einem Geleitwort von Präsident Dr.-Ing., Dr.-Ing. e. h. E. Seidl
Präsident des Staatl. Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem

XVI, 367 S., mit 230 Abb. RM. 33.—, in Leinen geb. RM. 35.—

Der besondere Wert des Buches liegt in der umfassenden Zusammenstellung der Literatur auf dem genannten Gebiet und ihrer kritischen Bearbeitung. . . . Hier wird eine weite und fühlbare Lücke ausgefüllt. . . . die Gedanken Houwinks werden allen Chemikern, Physikern und Technologen, die auf diesem Gebiet tätig sind und an die sich der Verf. besonders wendet, eine Fülle von Anregungen übermitteln. **Angewandte Chemie.**

DIFFUSION UND CHEMISCHE REAKTION IN FESTEN STOFFEN

Von Dr. **Wilhelm Jost**
Professor an der Technischen Hochschule Hannover

VIII, 231 Seiten, mit 60 Abb. (1937). Preis RM. 20.—, geb. RM. 21.—

(Die chemische Reaktion, Band 2)

Dem Leser, der den Dingen ferner steht, kann die Monographie zur Information über ein in lebendiger Entwicklung befindliches Forschungsgebiet wärmstens empfohlen werden. Wer aber selbst auf dem Gebiet der Reaktionen fester Stoffe forschend tätig ist, wird ihr eine Fülle von Anregungen verdanken. **Zeitschrift für physikalische Chemie.**

ABFALLSTOFFE

der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung

Von **Emil J. Fischer**, Technischer Chemiker, Berlin

X, 156 S., mit 40 Abb. (1936). RM. 9.—, geb. RM. 10.—

(Technische Fortschrittsberichte, Band 36)

INHALT (Hauptkapitel): A. Allgemeines. — B. Spezieller Teil: I. Abfallstoffe aus der anorganisch-chemischen Großindustrie. — II. Abfallstoffe der Silikatindustrie. — III. Abfälle aus der Eisenhüttenindustrie. — IV. Abfälle aus der Metallhüttenindustrie (ausschließlich der Gewinnung der Edelmetalle und seltenen Metalle). — Anhang. — Literaturverzeichnis. — Patentnummernverzeichnis. — Namenregister. — Sachregister.

Bei Durchsicht der Schrift staunt man über die Menge der Abfallstoffe, die es gibt und von denen viele als wertlos weggeworfen werden; die heutige wirtschaftliche Lage gebietet aber, ihrer Verwertung erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Das Buch verdient daher allgemeine Beachtung. **Sprechsaal.**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig.

kulare Flockungskraft $1/m_k$ die Beziehung

$$\frac{1}{m_k} = \frac{z_+^5 (z_+ - z_-)}{2K}.$$

Wir haben hier nur eine einzige Konstante, die für das Sol charakteristisch ist, während der Zahlenfaktor $2 = 1/0{,}50$ die für Wasser von 18 kennzeichnende Konstante der A.K.-Gleichung, also vom Sol unabhängig ist. Wir finden, daß in dieser Gleichung auch die Wertigkeit des Nebenions berücksichtigt wird.

Folgende Tabelle VII zeigt, wie weit die neue Formulierung der Schulze-Hardy'schen Regel mit der Erfahrung übereinstimmt. Es werden Mittelwerte aus zahlreichen Messungen am As_2S_3-Sol verwendet.

Tabelle VII. Prüfung der theoretischen Wertigkeitsformel an As_2S_3-Solen.

Salztypus	$1/m \cdot n^+$ rel. theoretisch	Mittel experiment. rel. $1/m \cdot n_+$
1 —1	1	1
1_2—2	1,5	1,65
1_3—3	2,0	2,5
1_4—4	2,5	2,8
2 —1_2	48	51
2 —2	64	‡47
3 —1_3	486	573
3_2—2_3	608	938
4 —1_4	2 560	1 720
6 —1_6	27 216	14 050

In neuerer Zeit sind auch von E. J. W. Verwey[15]) und H. C. Hamaker[16]) auf (wie schon erwähnt) ziemlich spekulativem Wege ebenfalls neue quantitative Beziehungen zwischen Flokkungswert und Wertigkeit aufgestellt worden. Die Resultate werden gleich graphisch in Fig. 5 gezeigt[17]).

Als Abszisse erscheint die Wertigkeit, als Ordinate der Logarithmus von $1/m_k$ relativ. Die Kreise geben die experimentellen Mittelwerte von Tabelle VII am As_2S_3-Sol wieder. Die ausgezogene gekrümmte Kurve stellt die neue, aus dem I. A.K.-Satz folgende Fassung der Schulze-Hardy'schen Regel dar. Man sieht, daß die Beziehungen von Verwey-Hamaker trotz der bedenklichen ad hoc gemachten Annahmen des zu zweit genannten Autors weit an der Erfahrung vorbeigehen. Die Beziehung zwischen dem

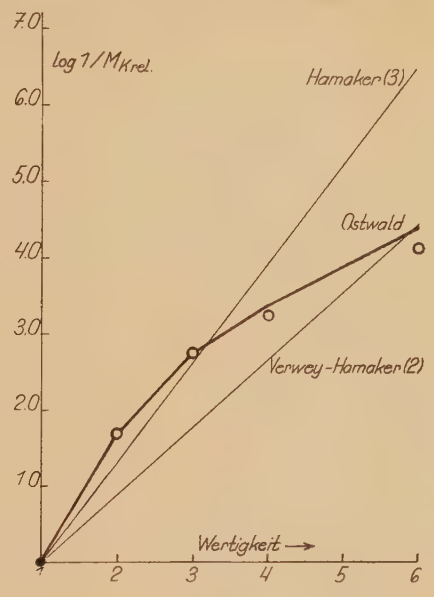


Fig. 5

Logarithmus der Flockungskraft und der Wertigkeit kann nicht durch Gerade dargestellt werden wie bei Verwey-Hamaker, sondern nur durch eine gekrümmte Kurve, wie sie sich z. B. aus der A.K.-Theorie unmittelbar und ohne besondere Annahmen oder Rechnungen ergibt.

5. Bekanntlich beeinflußt die Konzentration des Sols (c_{sol}) den Flockungswert, und zwar je nach der Wertigkeit des dominierenden Ions oft in verschiedenem Sinne. Der häufigste Fall, die Grundlage der sogenannten Burton'schen Regel wird demonstriert durch folgendes Beispiel (siehe Fig. 6):

Bei einwertigem Kation nimmt die Flokkungsmolarität ab mit steigender Sol-Konzentration, bei drei- und höherwertigen dagegen zu. Das Verhalten zweiwertiger Kationen steht etwa in der Mitte. H. B. Weiser u. a. haben bekanntlich gezeigt, daß es auch Ausnahmen für diesen Verlauf gibt, z. B. bei Chrom- und Eisenhydroxydsolen. Es ist hier nicht der Ort, auf die Theorie der Burton'schen Regel einzugehen[18]). Nur in experimenteller Hinsicht sei bemerkt, daß nach neueren Untersuchungen in unserem Laboratorium (von H. Wannow) bei sehr großen Verdünnungen des Sols alle Kurven nach oben biegen. Bei unendlich verdünnten Solen würde man also unendlich konzentrierte Salzlösungen zur Flockung gebrauchen, ein ziemlich einleuchtender Schluß.

Wie sehen nun diese Kurven aus, wenn man statt der Flockungs-Molaritäten die Flockungs-

[15]) E. J. W. Verwey, Chem. Reviews **16**, 363 (1935); Hydrophobic Colloids (Amsterdam 1938), 58.

[16]) H. C. Hamaker, Hydrophobic Colloids, loc. cit., S. 16.

[17]) Zur Berechnung wurden nur die ein Kation enthaltenden Salze herangezogen, deren A.K. also nach der klassischen Definitionsgleichung für — log f^+ berechnet wurde, ohne Einführung des Faktors $1/n^+$ beim Ausdruck für die Ionenstärke.

[18]) Siehe Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **80**, 304 (1937).

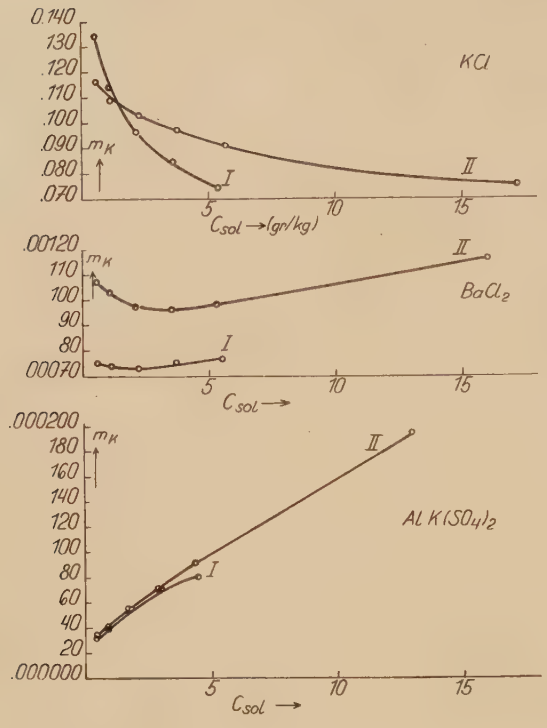


Fig. 6

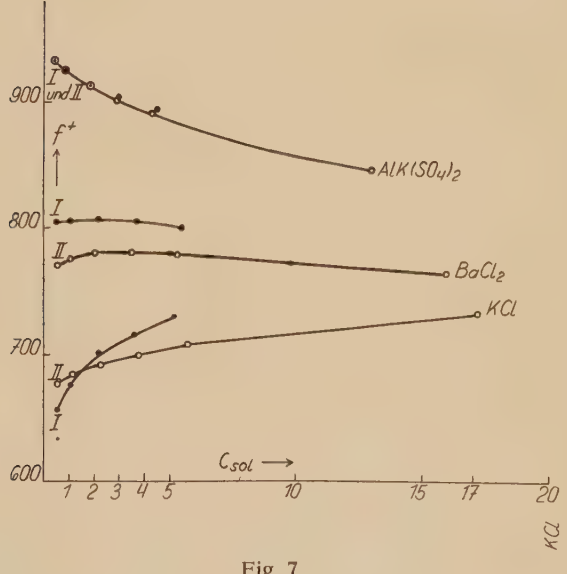


Fig. 7

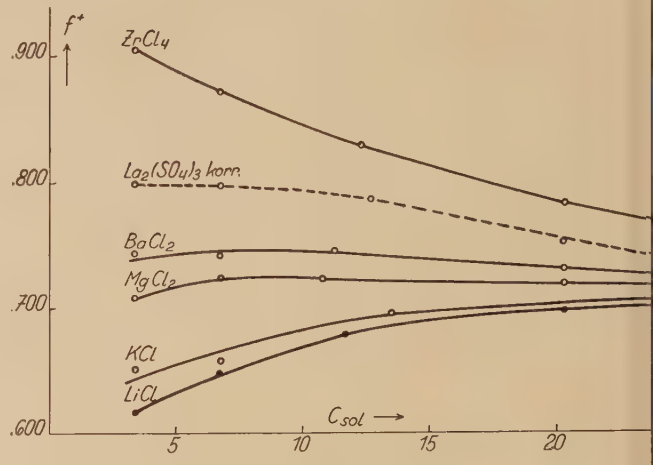


Fig. 8

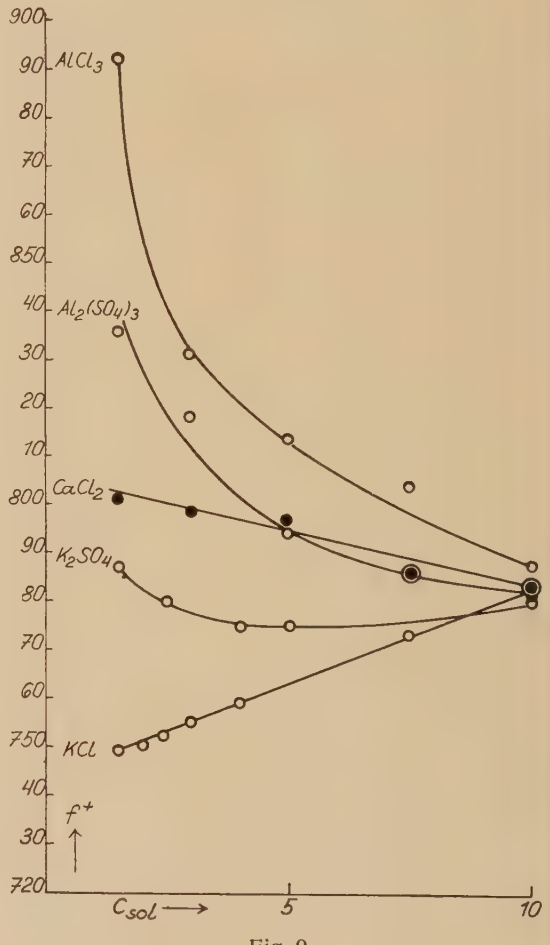


Fig. 9

Aktivitäts-Koeffizienten gegenüber der Solkonzentration aufträgt? Fig. 7 gibt Ihnen Fig. 6 in dieser neuen Darstellung. Wir bekommen zunächst alle Kurven in ein Koordinatennetz und alle Kurven nähern sich einander mit steigender Sol-Konzentration. Die Figuren 8 und 9 zeigen weitere Beispiele.

Wir finden also, daß mit steigender Solkonzentration sich die Kurven einem gemeinsamen Punkte nähern. Es ergibt sich die Regel: Der

Satz von der Konstanz des A.K. bei der Flockung gilt bei negativen Solen wie As_2S_3 um so genauer, je konzentrierter das Sol ist. Nach neuen Untersuchungen in unserem Laboratorium, die nach einer besonderen Meßmethodik der Koagulation ausgeführt wurden, und die zu einer wesentlichen Erweiterung der Burton'schen Regel schon in experimenteller Hinsicht geführt haben (siehe das Schrifttums-Verzeichnis am Schluß der Arbeit), gibt es sogar überoptimale Solkonzentrationen wie Fig. 10 am As_2S_3-Sol nach H. Wannow und K. Hoffmann zeigt.

Letztere Figur veranschaulicht gleichzeitig, daß der Einfluß der Solkonzentration auf den Wert von f_k (dem Wert des A.K. bei der koagulierenden Molarität) nicht etwa so groß ist, daß er die Gültigkeit des I. A.K.-Satzes ($f_k = k$) in Frage stellt. Arbeitet man nicht mit sehr verdünnten Solen, so wird sich der Einfluß von c_{sol} auf den Wert von f_k nur als sekundäre Korrekturgröße äußern[19]).

6. Jedem Kolloidchemiker ist das Phänomen der sogenannten „unregelmäßigen Flockungs-Reihen" bekannt, besser genannt: das Phänomen der Doppelflockung. Tabelle VIII gibt ein bekanntes Beispiel am Mastixsol. Vermehrt man sukzessive die Konzentration eines Salzes mit mehrwertigem Kation (bei negativen Solen), so erhält man zwei Flockungszonen und drei Flockungswerte: f_{k_1}, f_{k_2} und f_{k_3}. Ja denkt man daran, daß jedes Hydrosol eine minimale Ionen-

[19]) Siehe beispielsweise den Fall des As_2S_3-Sols in der ausführlichen Diskussion: Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **85**, 46 (1938).

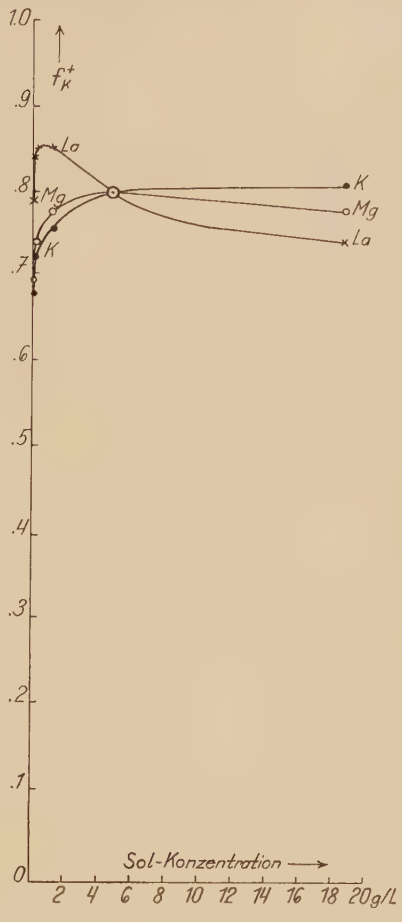


Fig. 10

Tabelle VIII. Doppelflockung bei 0,05 Proz. Mastixsol durch $AlCl_3$.

m_k (Mol/Liter)			f^+	f^-
0,000 000 25	stabil		0,987	0,999
0,000 000 5	stabil		0,982	0,999
0,000 001	stabil	negativ geladen	0,975	0,998
0,000 002	stabil		0,964	0,998
0,000 004	stabil		0,951	0,997
0,000 008	etwas getrübt		**0,931**	0,995
0,000 016	vollständig geflockt		0,904	0,994
0,000 032	vollständig geflockt	I. Flockungszone	0,867	0,991
0,000 064	geflockt		0,817	**0,987**
0,000 125	stabil		0,754	0,982
0,000 25	stabil		0,668	0,975
0,000 5	stabil	positiv geladen	0,566	0,964
0,001	stabil		0,448	0,951
0,002	stabil		0,321	**0,929**
0,004	etwas getrübt		0,203	**0,902**
0,008	schwach geflockt		0,103	**0,865**
0,016	vollständig geflockt		0,040	0,815
0,032	vollständig geflockt		0,011	0,746
0,064	vollständig geflockt	II. Flockungszone	$0,0_216$	0,662
0,125	vollständig geflockt		$0,0_312$	0,562
0,25	vollständig geflockt		$0,0_531$	0,445
0,5	vollständig geflockt		$0,0_716$	0,316

konzentration für seine Stabilität braucht, die bei der Dialyse unterschritten werden kann, wobei auch dann das Sol auszuflocken pflegt, so haben wir noch einen vierten Flockungswert f_{k_0}, dessen Molarität sehr klein, dessen A.K. also sehr nahe 1 sein wird. Diese Doppelflockung beruht bekanntlich auf der Umladung des Sols durch höhere Konzentrationen polyvalenter Ionen.

Niemand hat, soweit dem Verfasser bekannt, bisher überhaupt die Frage gestellt, ob etwa diese vier verschiedenen Flockungsmolaritäten in irgendeinem quantitativen Zusammenhang miteinander stehen. Betrachten wir zu diesem Zwecke die schematische Fig. 11. Als Abszisse erscheint

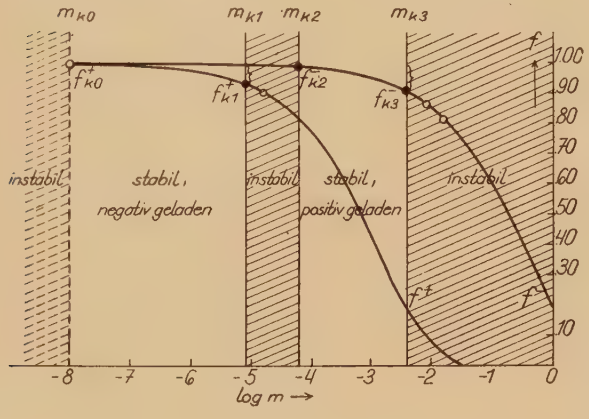


Fig. 11

der Logarithmus der Molarität, als Ordinate sind die beiden Einzel-Aktivitäts-Koeffizienten: f^+ und f^- aufgetragen. Wir haben zwei Zonen der Stabilität und drei Zonen der Instabilität. Die zwei *S*-Kurven zeigen nun den Verlauf der beiden A.K. mit dem Logarithmus der Konzentration. Betrachten wir die Punkte, in denen diese *S*-Kurven die Stabilitätszonen schneiden. Wir finden, daß je zwei Flockungspunkte zueinander gehören: f_{k_0} und f_{k_2} einerseits, f_{k_1} und f_{k_3} anderseits. Je zwei solcher Punkte liegen in gleicher Höhe. Das heißt aber, daß bei einer Doppelflockung die vier Flockungswerte in quantitativer Beziehung zueinander stehen. Der Wert des positiven A.K. bei der Flockung des negativen Sols ist (nach der Figur) gleich dem Wert des negativen A.K. bei der Flockung des umgeladenen positiven Sols usw.

Tabelle VIII zeigte bereits das Zutreffen dieser weiteren A.K.-Regel innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Folgende Beispiele mögen sie weiterhin untermauern.

Tabelle IX.

Mastixsol. Buxton—Teague—Shaffer.

	$FeCl_3$.	
0,0000208 *m*	keine Flockung	
—	—	
0,0000557	keine Flockung	
0,0000833	Flockung	$f_{k_1}^+ = \mathbf{0{,}79}$; $f_{k_2}^- = 0{,}985$
0,000163	keine Flockung	
—	—	
0,0333	Flockung	$f_{k_3}^- = \mathbf{0{,}74}$
	$Fe(NO_3)_3$	
0,0000333	keine Flockung	
0,0000557	Flockung	$f_{k_1}^+ = \mathbf{0{,}83}$
0,0000833	Flockung	$f_{k_2}^- = 0{,}985$
0,000166	keine Flockung	
—	—	
0,00833	Flockung	$f_{k_3}^- = \mathbf{0{,}86}$
	$AlCl_3$	
0,0000833	keine Flockung	
0,000166	Flockung	$f_{k_1}^+ = \mathbf{0{,}72}$
0,000333	Flockung	$f_{k_2}^- = 0{,}971$
0,000666	keine Flockung	
—	—	
0,0333	keine Flockung	(0,74)
0,0833	Flockung	$f_{k_3}^- = \mathbf{0{,}63}$

Tabelle X.

Formolgold, undialysiert. Fuchs—Pauli, Kolloid-Beih. **21**, 412 (1925).

m	nach 24 Stunden		
	$AlCl_3$.		
0,000 02	keine merkl. Änd.		
—	—		
0,000 06	violett, nicht	m_{k_1};	$f_{k_1}^+ = \mathbf{0{,}822}$
0,000 07	vollst. geflockt		$= \mathbf{0{,}809}$
0,000 08	geflockt		$= \mathbf{0{,}797}$
—	—		
0,000 3 bis 0,002	Farbe üb. rotviolett nach rot	m_{k_2};	$f_{k_2}^- = 0{,}972$
0,003	rot		
—	—		
0,018	blau, geflockt	m_{k_3};	$f_{k_3}^- = \mathbf{0{,}804}$

$$-\log f^+ = 4{,}5\sqrt{6\,m}\,;\quad -\log f^- = 0{,}5\sqrt{2\,m}\,.$$

Tabelle XI.

Formolgold-Sol. Boutaric—Dupin.

m_{k_1}	$f_{k_1}^+$	m_{k_2}	$f_{k_2}^-$	m_{k_3}	$f_{k_3}^-$
$AlCl_3$					
0,000003 19	**0,956**	0,00026	0,977	0,00905	**0,951**
$ThCl_4$					
0,000007 58	**0,956**	0,000444	0,962	0,000823	**0,949**
$FeCl_3$					
0,000001 46	**0,911**	0,000243	0,975	0,001 625	**0,937**

Für die Prüfung der Gleichheit von f_{k_0} und f_{k_2} fehlen genauere Zahlen über den Elektrolytgehalt bei der dialytischen Flockung. Aus den vorliegen-

den experimentellen Werten für f_{k_2} folgt (für den Fall der Gültigkeit), daß dann die dialytischen Flockungsmolaritäten sehr klein sein müssen, also ganz entsprechend der Erfahrung.

7. Eine Gruppe der sonderbarsten und heute noch ziemlich unverständlichen Erscheinungen finden wir bei der Flockung durch Salzgemische. Wir setzen den Flockungswert eines einwertigen Salzes gleich 100 und ebenso den Flokkungswert eines einzelnen dreiwertigen Salzes. Untersuchen wir nun das Flockungsvermögen von Gemischen dieser zwei Salze, so bekommen wir nur sehr selten Additivität der Flockungswerte.

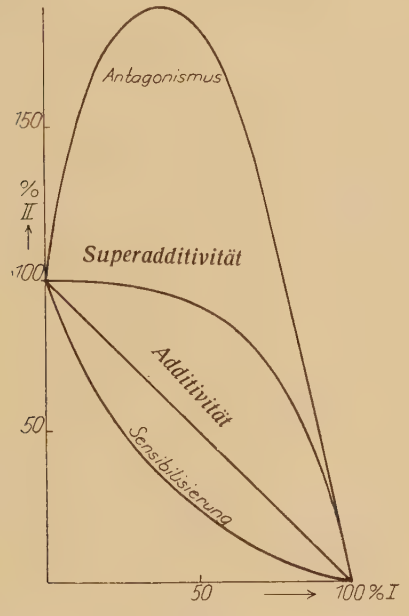


Fig. 12

Wie Fig. 12 zeigt, finden wir entweder Sensibilisierung, Super-Additivität oder aber Antagonismus. Dieser letztere Effekt ist besonders auffallend. Die Flockungsmolarität von Gemischen kann viele Hunderte über den = 100 Proz. gesetzten Flockungsmolaritäten der Einzelsalze liegen. Der Grund für diese Anomalie ist noch völlig unklar. Kann vielleicht die hier vorgeschlagene Theorie auch über diese Erscheinungen etwas Neues aussagen?

Man kann natürlich auch den A.K. von Salzgemischen berechnen. Es sei verzichtet hier auf Wiedergabe der etwas umständlichen Formeln für derartige Rechnungen (vgl. Nr. 13 des Schriftenverzeichnisses). Es seien gleich Zahlenbeispiele für solche Rechnungen gegeben.

Betrachten wir ein Gemisch von gleichmolaren Lösungen, so haben wir z. B.

0,001 *m* KCl; ${}_{\mathrm{I}}f^{+} = 0{,}964$.
0,001 *m* $AlCl_3$; ${}_{\mathrm{II}}f^{+} = 0{,}449$.
0,001 *m* KCl + 0,001 *m* $AlCl_3$; ${}_{\mathrm{I+II}}f^{+} = \mathbf{0{,}709}$.

Der A.K. des Gemisches liegt also zwischen den zwei Werten der Einzelkoeffizienten.

Betrachten wir nun aber ein Gemisch beider Salze nicht von gleicher Molarität, wohl aber von gleichem Aktivitätskoeffizienten, so erhalten wir folgende Zahlen:

0,0612 *m* KCl; ${}_{\mathrm{I}}f^{+} = 0{,}750$.
0,000126 *m* $AlCl_3$; ${}_{\mathrm{II}}f^{+} = 0{,}750$.
0,0612 *m* KCl + 0,000126 *m* $AlCl_3$;
${}_{\mathrm{I+II}}f^{+} = \mathbf{0{,}914}$.

Wir finden in einem derartigen Gemisch rechnerisch also einen erheblich höheren Wert des gemeinsamen A. K. Ein höherer Wert von f bedeutet aber eine kleinere Molarität der betreffenden Mischlösung. Wenn der I. A.K.-Satz auch für die Flockung durch Salzgemische gelten sollte, wenn also auch ${}_{\mathrm{I+II}}f^{+} = {}_{\mathrm{I}}f^{+} = {}_{\mathrm{II}}f^{+}$ bei der Flockung ist, so verlangt diese Beziehung, daß wir bei Anwendung solcher Gemische eine viel höhere Molarität zur Flockung anwenden müssen, als der Additivität entsprechen würde. Das ist nichts anderes als der oben gekennzeichnete Fall von Ionen-Antagonismus.

Die Theorie liefert aber noch weitere Folgerungen: So ergibt sich unmittelbar, daß niemals in einem Gemisch zweier Salze mit gleichwertigem dominierendem Ion ein solcher Antagonismus auftreten kann[20]). Nur bei verschiedener Wertigkeit, d. h. verschiedener Koagulationskraft der beiden Ionen ist der Antagonismus rechnerisch zu erwarten. Der Effekt ergibt sich ferner als um so größer, je größer der Valenzunterschied zwischen den zwei Ionen im Gemisch ist. Fig. 13 zeigt dies von der Theorie geforderte Verhalten für Gemische eines 1—1-wertigen Salzes mit höherwertigen. Genau die gleichen Schlüsse sind aber schon früher rein induktiv insbesondere von C. F. Vester gezogen worden.

Die Fig. 14 und 15 zeigen zwei Beispiele, bei denen versucht wurde, experimentelle Fälle auch quantitativ durch die neue Theorie darzustellen. Daß die Übereinstimmung nicht noch besser ist, liegt daran, daß erstens die Sole zu verdünnt waren, als daß der erste A.K.-Satz streng gültig wäre. Man beachte z. B. die Verschiedenheit der f_k-Werte für die reinen Salze in Fig. 14. Sodann ist aber sowohl Lage wie Höhe des Maximums enorm empfindlich gegenüber auch nur mini-

[20]) Von der Ionenspreizung innerhalb einer Wertigkeitsklasse wird hier wieder abgesehen; vgl. weiter unten Abschnitt 9.

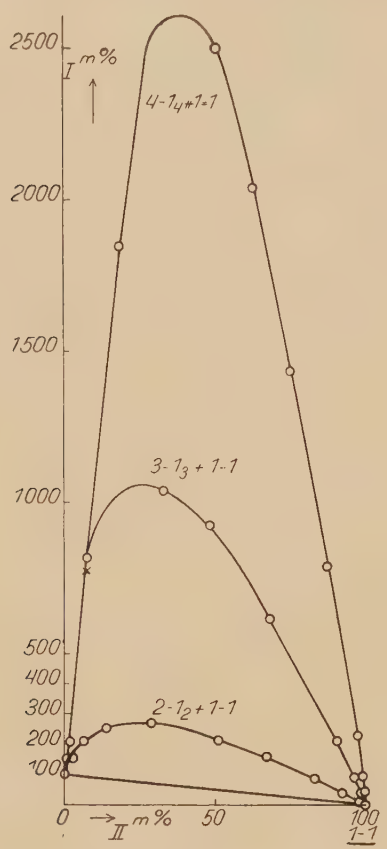


Fig. 13

malen Variationen des Mischungsverhältnisses. Fehler in der fünften Dezimale der Molarität speziell des hochwertigen Salzes machen sich bei diesen Kurven bereits deutlich bemerkbar.

Es sei nochmals hervorgehoben, daß sich diese Folgerungen nur dann ergeben, wenn man die Gültigkeit des I. A.K.-Satzes auch auf die Flockung durch Salzgemische ausdehnt, wenn also auch für das Salzgemisch die Bedingung erfüllt ist, daß der A.K. des flockenden Gemisches denselben Wert hat wie der A.K. der flockenden Einzelsalze bzw. ihrer Lösungen. Das Auftreten dieser Art von „Ionenantagonismus", wie er sich bei der üblichen oben geschilderten Versuchsanordnung und der üblichen prozentualen Berechnung ergibt, ist also ebenfalls nicht nur vereinbar mit der neuen Theorie, sondern folgt schon rein rechnerisch aus ihr.

8. Die oben gegebene Definitionsgleichung für den A.K. gilt nur für Wasser als Lösungsmittel und für 18°. Ändern wir die Natur des Lösungsmittels z. B. durch Zusatz von Alkohol oder koagulieren wir bei anderen Temperaturen, so müssen wir eine extensive Gleichung von f an-

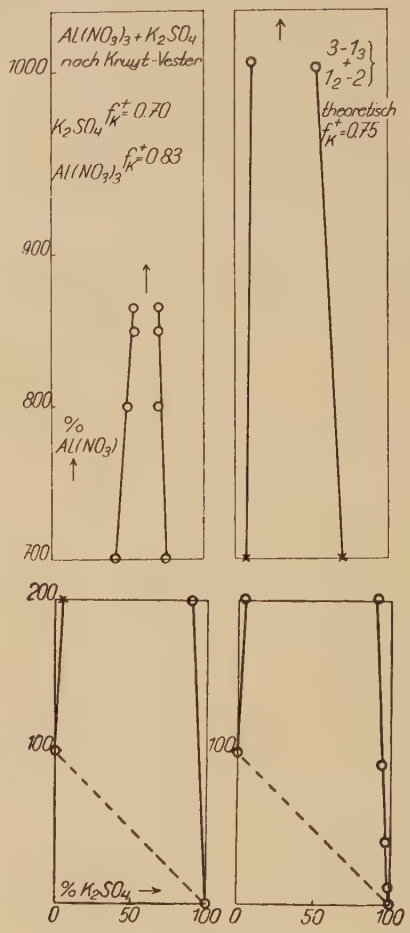


Fig. 14

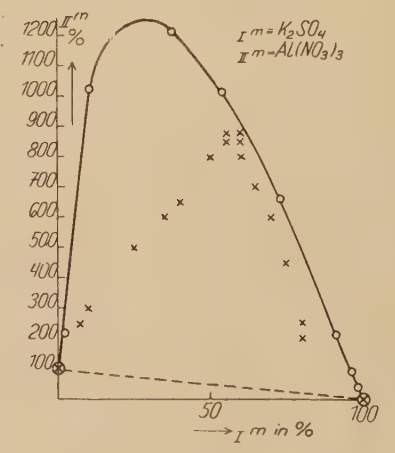


Fig. 15

wenden, gegeben durch

$$-\log f^{+} = \frac{0{,}434\, e^2}{2\, k D T} \sqrt{\frac{1}{DT}} \cdot z_{+}^{2} \sqrt{1/2 \sum m_{+}, z_{+}^{2}, m_{-}, z_{-}^{2}},$$

(e = Elementarladung, D = Dielektrizitätskonstante, T = absolute Temperatur, k = Boltzmann'sche Konstante, Wurzelinhalt = Ionenstärke). Man sieht, daß der A.K. eine mehrfache Funktion sowohl der Dielektrizitätskonstante als auch der Temperatur ist, wobei nicht zu vergessen ist, daß D selbst schon allein eine Funktion von T ist.

Ist nun die hier vorgeschlagene Theorie richtig, so müssen die Koagulationsmolaritäten in den hier betrachteten Fällen immer abnehmen sowohl mit zunehmender Temperatur als auch mit zunehmendem Zusatz eines Lösungsmittels von niedrigerer D, also z. B. von Alkohol. Fig. 16

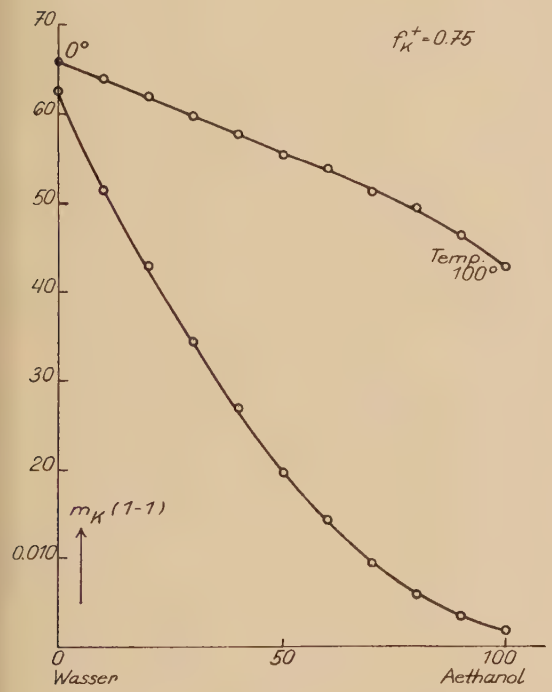


Fig. 16

zeigt theoretisch diese Abnahme von m_k für den Fall, daß der koagulierende A.K. $f^+ = 0{,}75$ ist. Man kann also theoretisch durch Äthanolzusatz den Koagulationswert viel leichter oder stärker herabsetzen als durch Temperaturerhöhung. Die Krümmung der beiden Kurven ist dabei entgegengesetzt.

Prüft man diese Folgerung experimentell, so erhält man (bei normalen und neutralen Salzen) in der Tat diese zwei Arten von Kurven, wie Fig. 17 und 18 nach eigenen Messungen mit H. Kokkoros und K. Hoffmann am As_2S_3-Sol zeigen.

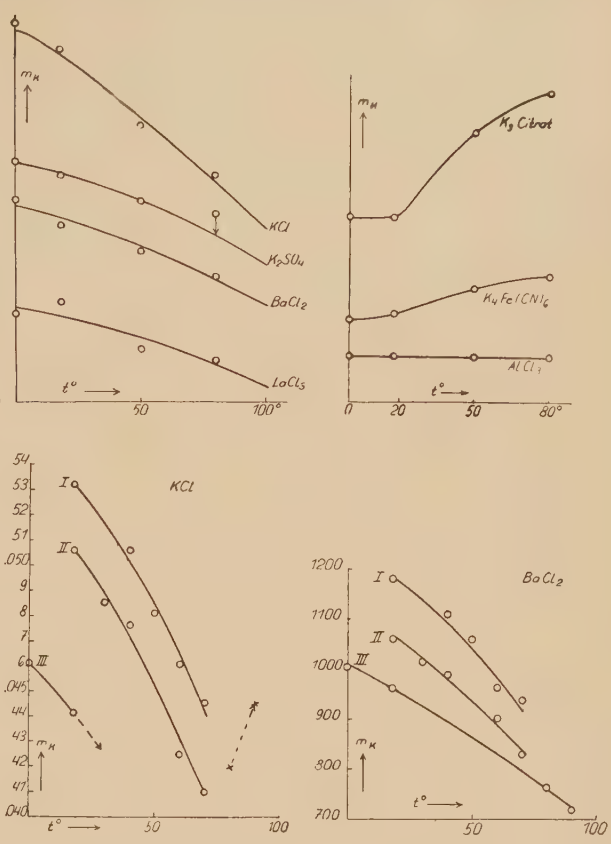


Fig. 17

Natürlich kann man auch von einem Äthanol- oder Propanol-Sol ausgehen, wie das u. a. Weiser und Mack schon getan haben, und durch Wasserzusatz die D verändern, wie die rechte Seite von Fig. 18 nach eigenen Messungen zeigt. Man erhält die gleichen Kurven.

Die Theorie gestattet aber auch, die Größe dieser Variation der Koagulationswerte bei Variation von Temperatur und D des Lösungsmittels exakt vorauszusagen. Zu diesem Zwecke braucht man nur in die Ausdrücke obiger Formel, welche D und T enthalten, die neuen Werte von D und T einzusetzen. Statt des numerischen Faktors 0,505 erhalten wir dann andere Zahlenfaktoren. Ist die Theorie richtig, dann müssen die so berechneten f^+-Werte trotz Variation von Temperatur und Natur des Lösungsmittels konstant bleiben.

Tabelle XII zeigt eine Tabelle eigener Messungen am As_2S_3-Sol. Die Messungen sind methodisch nicht einfach, weil besonders bei den höheren Temperaturen Hydrolyse des Sols eintritt und daher schnell gearbeitet werden muß.

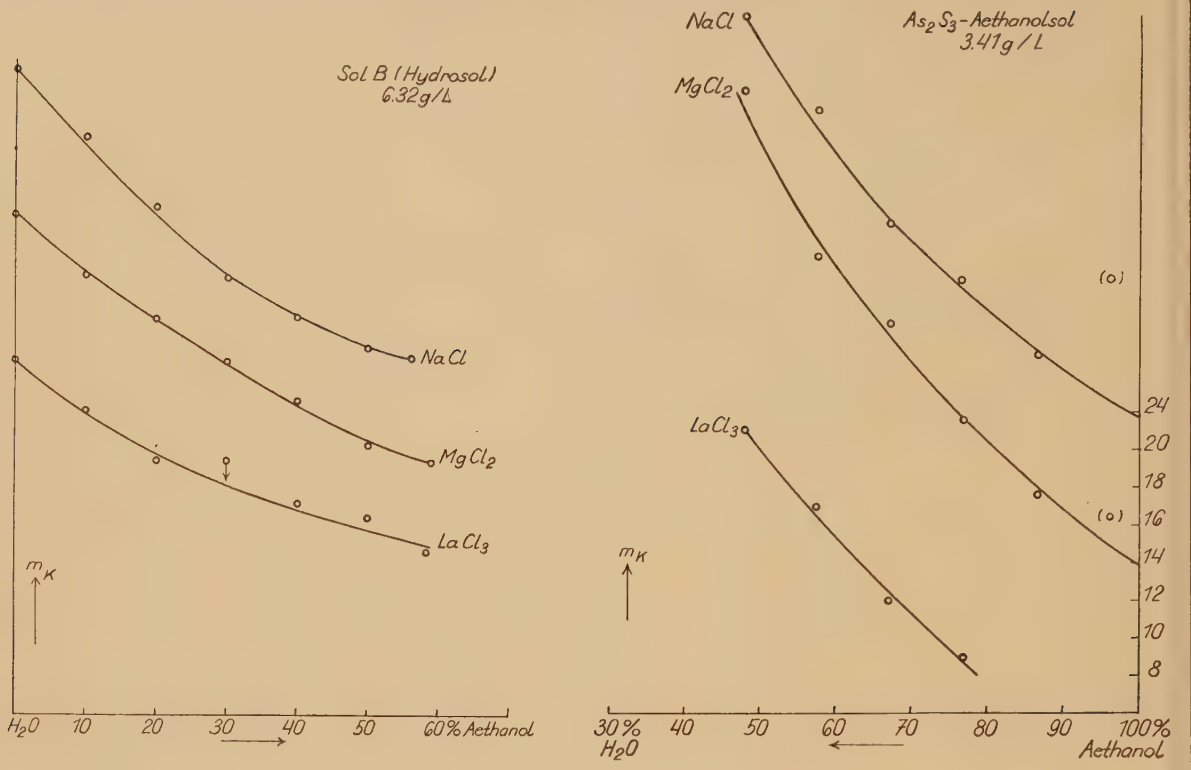


Fig. 18

Tabelle XII. Flockung von As_2S_3-Sol bei variiernder Temperatur.

Salz		0°	18°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	Mittel
KCl	I	—	0,766	—	0,764	0,765	0,766	0,765	—	—	**0,765**
KCl	II	—	0,772	0,772	0,770	(0,779)	0,775	0,774	—	—	**0,773**
KCl	III	0,786	0,785	—	—	—	—	—	(0,767)	(0,755)	**(0,776)**
K_2SO_4	I	—	0,783	0,784	0,783	0,783	0,780	0,776	—	—	**0,781**
K_2SO_4	II	0,798	—	—	—	—	—	—	(0,767)	(0,755)	**(0,773)**
$BaCl_2$	I	—	0,761	—	0,762	0,763	0,764	0,764	—	—	**0,763**
$BaCl_2$	II	—	0,771	0,776	0,770	(0,779)	0,773	0,777	—	—	**0,773**
$BaCl_2$	III	0,785	0,780	—	—	—	—	—	0,780	0,780	**0,781**

Die Konstanz von f^+ ist aber im Durchschnitt ausgezeichnet.

Die Tabellen XIII—XV zeigen analoge quantitative Prüfungen bei Änderungen des Dispersionsmittels. Tabelle XIII bezieht sich auf Messungen von C. H. Sorum an Fe_2O_3-Solen bis zu sehr hohen Alkoholgehalten[21]). Tabelle XIV zeigt wieder eigene Messungen am As_2S_3-Hydrosol. Die Konstanz von f^+ ist bei ein- und zweiwertigen Solen überraschend gut. Nur das dreiwertige $LaCl_3$ gehorcht bei höheren Alkoholkonzentrationen nicht mehr der Regel. Tabelle XV zeigt den Einfluß von H_2O auf ein Äthanol-Sol ebenfalls nach eigenen Messungen mit analogem Resultat. Vergleicht man übrigens in Tabelle XV die Zahlen in horizontaler Ordnung miteinander, so erhält man wieder ein Beispiel für die Richtigkeit des I. A.K.-Satzes: f_k ist annähernd konstant bei Variation der Wertigkeit des koagulierenden Salzes; auch dann, wenn man diesen Vergleich in äthanolhaltigem Dispersionsmittel ausführt.

9. Unter dem Namen „Ionenspreizung" faßt man die Erscheinung zusammen, daß Ionen derselben Wertigkeit nicht genau gleiche kolloidchemische Wirksamkeit besitzen, so daß z. B. in der Reihe Li, K, Na, Rb, Cs auch die Flockungs-

[21]) Die Tabelle XIII zeigt nebenbei, daß der I. A.K.-Satz auch für die Neutralsalzflockung positiver hydrophober Sole gilt, bei entsprechender Einführung von f^- statt f^+. Vgl. übrigens auch Tabelle VI.

Tabelle XIII.
Flockung von $Fe(OH)_3$-Sol in Äthanol—Wasser; Versuche von C. H. Sorum.

Äthanol	D	φ_D	m_kNaCl	Df_k^-
	Sol IIIa: 2,0 g Fe_2O_3/L.			
0	80,4	0,500	0,022	**0,84**
10,2	74,5	0,561	0,016	**0,85**
20,4	68,7	0,632	0,012	**0,85**
43,1	54,0	0,909	0,008	**0,83**
54,9	47,4	1,102	0,007	**0,81**
	Sol IIIb: 4,0 g Fe_2O_3/L.			
0	80,4	0,500	0,014	**0,87**
10	74,6	0,562	0,011	**0,87**
20	68,9	0,623	0,010	**0,87**
40	56,1	0,857	0,008	**0,84**
45	53,0	0,935	0,007	**0,835**
	Sol IIIc: 8,0 g Fe_2O_3/L.			
0	80,4	0,500	0,014	**0,87**
10	74,6	0,562	0,008	**0,88**
20	68,9	0,623	0,007	**0,89**
40	56,1	0,857	0,007	**0,85**
45	53,0	0,935	0,006	**0,85**

Tabelle XIV. Einfluß von Äthanol auf die Flockung von As_2S_3-Hydrosol.

%	NaCl m_k	NaCl Df_k^+	$MgCl_2$ m_k	$MgCl_2$ Df_k^+	$LaCl_3$ m_k	$LaCl_3$ Df_k^+
	Sol A: 0,50 g/L.					
0	0,046	**0,779**	$0,0_375$	**0,802**	$0,0_450$	**0,836**
10	0,038	**0,791**	$0,0_350$	**0,820**	$0,0_440$	**0,837**
20	0,032	**0,779**	$0,0_350$	**0,805**	$0,0_433$	**0,838**
30	0,0254	**0,780**	$0,0_345$	**0,795**	$0,0_431$	**0,826**
40	0,0192	**0,783**	$0,0_3325$	**0,802**	$(0,0_431)$	(0,801)
46,6	0,017	**0,777**	—	—	—	—
47,6	—	—	—	—	$(0,0_431)$	(0,786)
50	—	—	—	**0,798**	—	—
	Sol B: 2,53 g/L.					
0	0,0608	**0,751**	$0,0_390$	**0,785**	$0,0_490$	**0,784**
10	0,0571	**0,748**	$0,0_374$	**0,786**	$0,0_476$	**0,786**
20	0,0419	**0,751**	$0,0_362$	**0,786**	$0,0_462$	**0,785**
30	0,0321	**0,756**	$0,0_350$	**0,785**	$(0,0_462)$	(0,763)
40	0,0263	**0,751**	$0,0_339$	**0,785**	$(0,0_450)$	(0,755)
50	0,0220	**0,736**	$0,0_328$	**0,787**	$(0,0_446)$	(0,733)
56	0,0203	**0,738**	—	—	—	—
57,38	—	—	$0,0_322$	**0,786**	—	—
58	—	—	—	—	$(0,0_436)$	(0,737)

Tabelle XV. Einfluß von H_2O auf die Flockung von As_2S_3-Äthanolsolen.

%	NaCl m_k	NaCl Df_k^+	$MgCl_2$ m_k	$MgCl_2$ Df_k^+	$LaCl_3$ m_k	$LaCl_3$ Df_k^+
96	0,0045	**0,796**	$0,0_425$	**0,813**	$(0,0_414)$	(0,610)
86,4	0,0025	**0,803**	$0,0_4375$	**0,806**	$(0,0_412)$	(0,720)
76,8	)0,0045(	**0,795**	$0,0_475$	**0,814**	$0,0_59$	**0,797**
67,2	0,0060	**0,806**	$0,0_3125$	**0,806**	$0,0_417$	**0,808**
57,6	0,0090	**0,802**	$0,0_3163$	**0,813**	$0,0_417$	**0,809**
48,0	0,0115	**0,794**	$0,0_3250$	**0,802**	$0,0_423$	**0,808**

werte variieren. Bei typischen hydrophoben Solen, z. B. Metallsolen, ist diese Ionenspreizung äußerst klein, so daß die Differenzen fast in die Meßfehlergrenze fallen. In anderen Fällen, z. B. beim Schwefelsol nach Raffo-Odén, das nach O. von Deines bei normalem p_H übrigens keinen elementaren Schwefel enthält, sondern eine hochdisperse Emulsion von Wasserstoffpersulfid ist, erscheint diese Variation der Flokkungswerte sehr ausgesprochen. Sole vom Typus des As_2S_3-Sols nehmen eine Mittelstellung ein. Fig. 19 gibt einige solcher Beispiele, bei denen gleich die f_k-Werte gegenüber dem Radius (oder einer ihm proportionalen anderen physikalisch-chemischen Größe) der betreffenden Ionen aufgetragen worden sind.

In den voranstehenden Rechnungen sind oft, um den Einfluß dieser Ionenspreizung zu eliminieren, Mittelwerte der Flockungsmolaritäten von Ionen einer Wertigkeitsklasse benutzt worden. Das ist in Fällen stark hydrophober Sole mit minimaler Ionenspreizung durchaus berechtigt. Für eine noch schärfere quantitative Erfassung

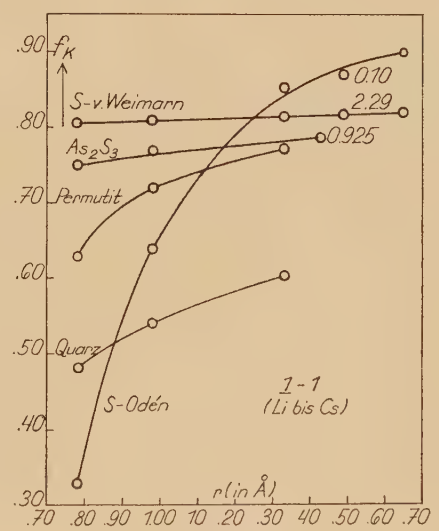


Fig. 19

der Beziehungen zwischen dem A.K. und m_k wäre es aber wünschenswert, wenn auch dieser Ionenspreizung Rechnung getragen werden könnte.

Eine nähere Durchsicht des vorhandenen Versuchsmaterials (sowie auch neuer Versuche von H. Wannow) hat gezeigt, daß alle genauer gemessenen Fälle von Ionenspreizung bei der Neutralsalzflockung einer einfachen Hyperbelgleichung gehorchen von der Form

$$f_k = 1 - \frac{b}{r \pm a},$$

worin r der Ionenradius (oder eine ihm proportionale Größe) und a und b Zahlenkonstanten sind. Die Zahlenwerte dieser beiden Konstanten lassen bei Berücksichtigung der Wertigkeit auffällig einfache Beziehungen untereinander erkennen. Die a-Werte für zweiwertige Kationen sind gerade doppelt so groß wie die a-Werte der einwertigen, die a-Werte der dreiwertigen Kationen dreimal so groß wie die der einwertigen. Es gilt also weiterhin

$$f_k = \frac{(z+2)\,b_1}{3\,(r + z\,a_1)},$$

worin a_1 und b_1 die Zahlenkonstanten für die Hyperbel der einwertigen Ionen darstellen. Diese „Ionenspreizungs-Gleichung" vom Standpunkt der neuen A.K.-Theorie würde es nun in der Tat erlauben, die Stabilität eines gegebenen Sols auch unter Berücksichtigung der Ionenspreizung durch eine einzige einfache Gleichung zu kennzeichnen. Das zu ihrer Prüfung verfügbare Zahlenmaterial ist freilich noch nicht sehr groß, und eine erneute experimentelle Prüfung gerade dieser Gleichung wäre eine lohnende Aufgabe.

Im übrigen ergibt die Diskussion auch dieser Gleichung noch eine ganze Reihe interessanter Konsequenzen. Sie macht das abnorm große Flockungsvermögen z. B. von organischen Ionen mit großem Radius plausibel, sie erklärt das gelegentliche Auftreten von Überschneidungen im Flockungsvermögen der einzelnen Wertigkeitsklassen, sie weist darauf hin, daß der I. A.K. am schärfsten, in der Tat quantitativ, gelten muß beim Vergleich von Ionen mit einem bestimmten mittleren Ionenradius usw. Es läßt sich schließlich auch noch zeigen, daß die Ionenspreizungsgleichung unter bestimmten numerischen Bedingungen in den I. A.K.-Satz übergeht, mit anderen Worten einen wieder von der Wertigkeit unabhängigen Wert von f_k ergibt.

10. Zusammenfassend zeigen die vorangehenden Tabellen und Kurven, daß die etwas ungewöhnliche Betrachtungsweise, die Eigenschaften des Dispersionsmittels in den Mittelpunkt der Theorie zu stellen, immerhin ganz fruchtbar ist. In dem zahlenmäßigen Charakteristikum des elektrolytischen Dispersionsmittels, seinem Aktivitätskoeffizienten, haben wir offenbar eine Größe in der Hand, deren Anwendung es gestattet, eine ganze Reihe von Koagulationserscheinungen erheblich besser quantitativ zu beherrschen, als dies mit den bisherigen theoretischen Ansätzen möglich war. Bei der Diskussion so verschiedenartiger Koagulationserscheinungen, wie wir sie in der Burton'schen Regel, der Doppelflockung, der Flockung durch Salzgemische, dem Einfluß von Temperatur und Zusätzen organischer Lösungsmittel usw. vor uns haben, erschien immer wieder der I. A.K.-Satz als der leitende Gedanke und als die zuweilen fast versteckte Grundlage der induktiv gefundenen Regeln. Bei aller Mannigfaltigkeit der Phänomenologie der Koagulation schält sich immer wieder die Tatsache heraus, daß eine gleichartige Beschaffenheit des elektrolythaltigen Dispersionsmittels, aber nicht eine solche der Mizellen, den Anlaß zur Koagulation gibt.

Kehren wir zum Schluß nochmals zu den allgemeinen Eörterungen von Abschnitt 1 zurück, in dem wir über die „Natur der koagulierenden Kräfte" sprachen. Es scheint nunmehr noch weniger nötig als vorher, so wenig spezifische Kräfte wie die allgemeinen Kohäsions- oder van der Waals'schen Kräfte, oder gar ganz allgemeine „Anziehungs- und Abstoßungskräfte" heran zu holen, um das Problem der Neutralsalzflockung hydrophober Sole quantitativ anzupacken. Es ist richtig, daß die physikalisch-chemischen Eigentümlichkeiten der interionalen Anziehungskräfte, deren Maß der A.K. ist, bisher auffällig wenig hervorgehoben worden ist. Auch steht eine ins einzelne gehende physikalische Theorie der hier geschilderten A.K.-Gesetzmäßigkeiten noch aus, was nicht verschwiegen, sondern umgekehrt besonders betont sei, um vielleicht die theoretischen Physiker für dies Problem zu interessieren. Trotzdem kann man heute wohl schon sagen, daß die in Abschnitt 2 geschilderten Vorstellungen über das Zustandekommen solcher Zustandsänderungen prinzipiell richtig sein werden. Denn wenn es sich erweist, daß das Maß der interionalen Gitterkräfte, der Wert des A.K., eine so große Anzahl von Koagulationserscheinungen einheitlich und quantitativ zu beherrschen vermag, so wird die speziellere Theorie gewiß eine schärfere Darstellung dieser Rolle des A.K. entwickeln, nicht jedoch zu einer wesentlichen Änderung der Vorstellungen führen, die wir uns über die physikalisch-chemische Bedeutung des A.K. machen. Die koagulierenden Kräfte sind offenbar die gleichen wie die interionalen Kräfte, die innerhalb des kinetisch-statistischen Ionengitters des elektrolythaltigen Dispersionsmittels bestehen.

Zum Schlusse sei noch hervorgehoben, daß die neue Theorie keineswegs im Gegensatz steht zu den zahlreichen Bemühungen, die Rolle der Doppelschicht zwischen dispersem Anteil und Dispersionsmittel aufzuklären. Nur erscheinen

jetzt alle Versuche, der Doppelschicht und ihren Änderungen irgendeine selbständige und damit ausschlaggebende Funktion bei der Flockung zuzuschreiben, weniger berechtigt als je. Die Doppelschicht ist im Sinne der neuen Theorie höchstens ein zwischengeschalteter Übermittlungsapparat der im Dispersionsmittel sitzenden Koagulationskräfte, keineswegs aber selbst ein Koagulationsmotor. Das Dispersionsmittel koaguliert, nicht die Doppelschicht. Der Arm schlägt, nicht der Stock.

Verzeichnis
von Arbeiten zur A.K.-Theorie von Kolloid- und Grenzschichterscheinungen.

1. Wo. Ostwald, Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität (I); Kolloid-Z. **73**, 301 (1935).
2. Wo. Ostwald, Dasselbe II. Der Einfluß der Sol-Konzentration auf den Flockungswert; Kolloid-Z. **75**, 39 (1936).
3. Wo. Ostwald, Dasselbe III. Die Flockung durch umladende Elektrolyte; Kolloid-Z. **75**, 297 (1936).
4. A. von Buzágh, Über die Beziehungen zwischen der Haftfähigkeit der Teilchen mikroskopischer Größe und den Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte; Kolloid-Z. **76**, 2 (1936).
5. E. L. Lederer, Zur Elektrolytkoagulation von Berliner Blau; Kolloid-Z. **76**, 54 (1936).
6. Wo. Ostwald und H. A. Wannow, Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität IV. Über As_2S_3-Sole in konzentrierten Säuren; Kolloid-Z. **76**, 159 (1936).
7. H. A. Wannow, Elektrolytkoagulation usw. V. Über die Bestimmung exakter Koagulationswerte durch Trübungsmessungen; Kolloid-Z. **77**, 46 (1936).
8. H. A. Wannow, Über As_2S_3-Sole in konzentrierten Säuren; Kolloid-Z. **77**, 251 (1936).
9. Wo. Ostwald und W. W. Stuart, Über den Einfluß von Salzen auf die Viskosität von Gelatinelösungen und über die Rolle des Aktivitätskoeffizienten hierbei; Kolloid-Z. **79**, 49 (1937).
10. A. von Buzágh, Über die Beziehungen zwischen dem Sedimentvolumen mikroskopischer Teilchen und dem Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte; Kolloid-Z. **79**, 156 (1937).
11. H. A. Wannow und K. Hoffmann, Über Sediment- und Zentrifugatvolumina von Koagulaten; Kolloid-Z. **79**, 160 (1937).
12. Wo. Ostwald, H. Kokkoros und K. Hoffmann, Elektrolytkoagulation usw. VI. Der Einfluß der Temperatur; Kolloid-Z. **79**, 287 (1937).
13. Wo. Ostwald und K. Hoffmann, Elektrolytkoagulation usw. VII. Der Ionen-Antagonismus bei der Flockung; Kolloid-Z. **80**, 186 (1937).
14. H. A. Wannow und K. Hoffmann, Elektrolytkoagulation usw. VIII. Über die Bestimmung exakter Koagulationswerte durch Trübungsmessungen II. Messungen im Ultraroten mit der Photozelle; Kolloid-Z. **80**, 294 (1937).
15. Wo. Ostwald, Elektrolytkoagulation usw. IX. Zur Theorie der Burton'schen Regel; Kolloid-Z. **80**, 304 (1937).
16. Wo. Ostwald, H. Kokkoros und K. Hoffmann, Elektrolytkoagulation usw. X. Der Einfluß von Nichtelektrolyten; Kolloid-Z. **81**, 48 (1937).
17. K. Hoffmann und H. A. Wannow, Vergleichende Untersuchungen der Durchlässigkeit und die Teilchenzahlen bei der Koagulation von As_2S_3-Solen; Kolloid-Z. **83**, 258 (1938).
18. Wo. Ostwald, Elektrolytkoagulation usw. XI. Der Einfluß der Ionenspreizung; Kolloid-Z. **85**, 34 (1938).
19. H. A. Wannow, Über eine Methode zur Koagulationsbestimmung; Kolloid-Z. **85**, 332 (1938).
20. Wo. Ostwald, Electrolyte coagulation and coefficient of electrolyte activity; J. physic. Chem. **42**, 981 (1938).
21. Wo. Ostwald. Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient I. Die Adsorption von Säuren an Kohle. Kolloid-Z. **87**, 128 (1939).
22. Wo. Ostwald, Elektrolytadsorption usw. II. Über die Adsorption von Säuren durch Kohle aus Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten. Kolloid-Z. **87**, 284 (1939).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Größe und Bestimmung von Fallpotentialen beim Zentrifugieren von kolloiden Lösungen.

Von K. Hoffmann (Leipzig). (Eingegangen am 4. Mai 1939)

1. Vor längerer Zeit hat als erster E. Dorn[1]) die Beobachtung gemacht, daß Potentialdifferenzen auftreten, wenn geladene Teilchen in einer Flüssigkeit unter dem Einfluß des Schwerefeldes herabsinken. Später haben dann Burton und Currie[2]), I. Billitzer[3]), E. Mäkelt[4]) und I. Stock[5]) weitere Bestimmungen von derartigen Fallpotentialen mit Bleischrot und pulverisiertem

[1]) E. Dorn, Ann. Physik **10**, 46 (1880).

[2]) Burton und Currie, Philos. Mag. (6) **49**, 194 (1925).

[3]) I. Billitzer, Ann. Physik **11**, 937 (1903).

[4]) E. Mäkelt und H. Freundlich, Z. Elektrochem. **15**, 161 (1909).

[5]) I. Stock, Anz. Akad. Krakau A. **131** (1913).

Silber angestellt. Es sedimentierten bei diesen Versuchen stets grobdisperse Substanzen, die schon im Erdfelde eine ausreichende Fallgeschwindigkeit besaßen. Außerdem handelte es sich hierbei nur um orientierende Messungen, Konzentrationsangaben z. B. sind in keinem Fall vorhanden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit dem Problem, derartige Fallpotentiale an typisch kolloiden Systemen zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die Sedimentation der Mizellen zu beschleunigen, was durch Sedimentieren in der Zentrifuge geschieht. Hier soll zunächst ein Überschlag über die zu erwartenden Effekte gegeben werden, sowie eine Meßmethode, und nur ganz kurz auf einige bisher erhaltene Versuchsergebnisse eingegangen werden. Ausführlichere Messungen sowie eingehendere Vergleiche mit den theoretischen Schlußfolgerungen seien einer späteren größeren Arbeit vorbehalten.

Nehmen wir an, wir haben ein monodisperses Sol mit N_0-Teilchen im Kubikzentimeter, die eine freie Ladung von n Elementarquanten, den Radius r Zentimeter, die Dichte d aufweisen und eine kugelförmige Gestalt besitzen. Sie befinden sich in einem Medium mit der Leitfähigkeit x und der Viskosität η und von der Dichte d_0. Dann werden die Teilchen in einem Zentrifugalfelde von der z-fachen Erdbeschleunigung g nach dem Stokes'schen Gesetz, das wir hier als streng gültig ansehen wollen, die Geschwindigkeit

$$v_0 = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (d - d_0) \cdot z \cdot g}{\eta}$$

annehmen. Dieser Geschwindigkeit entspricht nun ein Ladungstransport durch die Fläche $ABDG = F$ (siehe Fig. 1) von

$$v_0 \cdot N_0 \cdot \eta \cdot \varepsilon \cdot F \text{ Coulomb/sec (=Ampere)}$$

(ε = die Größe eines Elementarquantums in Coulomb). Es fließt also ein durch diese Beziehung gegebener Strom zwischen den beiden

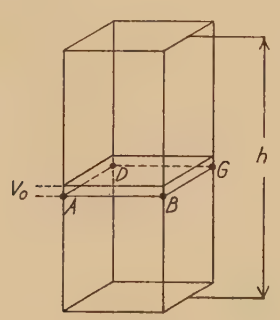


Fig. 1

Elektroden. Andererseits beträgt der elektrische Widerstand zwischen den Elektroden:

$$W_d = \frac{x \cdot h}{F},$$

so daß nach dem Ohm'schen Gesetz eine auftretende Potentialdifferenz von

$$v_0 \cdot N_0 \cdot \varepsilon \cdot x \cdot h$$

zu erwarten ist.

Ausgerechnet ergibt sich hierfür die folgende zahlenmäßige Beziehung:

$$P = 3{,}47 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{r^2 \cdot (d - d_0) \cdot z \cdot N_0 \cdot n \cdot x \cdot h}{\eta}.$$

Man sieht hieraus, daß dieses Potential mit dem Quadrat des Teilchenradius, mit dessen Ladung, sowie mit der Teilchenzahl und der Ladung, sowie mit der Teilchenzahl und der Zentrifugalbeschleunigung zu-, mit der Viskosität und der Leitfähigkeit des Mediums dagegen abnimmt.

Nehmen wir als praktisches Beispiel ein hier untersuchtes As_2S_3-Sol, 9,4/Liter mit den nachfolgenden Eigenschaften:

Teilchenradius	$26 \cdot 10^{-7}$ cm,
Teilchenzahl	$5{,}12 \cdot 10^{13}$/cm³,
Dichte	2,5 g/cm³
freie Ladung	200 Elem. Quant.[6])
Viskosität	0,01 Poise,
spezifischer Widerstand	$2000\ \Omega \cdot$ cm

in einem Zentrifugalfelde von 2000 g und 5 cm Elektrodenabstand, so haben wir nach Stokes eine Geschwindigkeit von $4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec und eine Potentialdifferenz von 7,0 mV zu erwarten. Solche Spannungen lassen sich noch gut experimentell bestimmen, wohingegen eine Verfolgung der Sedimentation auf optischem Wege bei der geringen Sedimentationsgeschwindigkeit schon recht schwierig wäre.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß in dieser Abschätzung die Einführung der freien Ladung, wie sie beispielsweise aus elektrophoretischen Messungen bestimmt wird, einstweilen noch unsicher erscheint. Die Teilchenladung wird bekanntlich durch in der Nähe befindliche Gegenionen kompensiert, und sie stimmt in beiden Fällen nur dann überein, wenn die Teilchen stets mit einer gleichgroßen Hydratationssphäre wandern.

Auf eine eingehende theoretische Darstellung dieser Verhältnisse, wie sie z. B. in letzter Zeit von Hermans[7]) behandelt wurden, soll jedoch an dieser Stelle verzichtet werden.

[6]) In der Größenordnung entsprechend den von Wo. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929), 272 u. f. gegebenen Werten.

[7]) I. I. Hermans, Philos. Mag. (7) **26**, 650 (1938).

2. Beim experimentellen Nachweis des Auftretens von Fallpotentialen in kolloiden Lösungen in Zentrifugalfeldern spielen vor allem folgende drei Probleme eine Rolle. 1. Die Ableitung von Potentialen aus verschiedenen Höhen des Zentrifugengefäßes, 2. die Übertragung dieser Potentiale vom rotierenden auf einen feststehenden Teil und 3. die exakte Messung der auftretenden Potentialdifferenzen.

Als Sonden zur Bestimmung des Potentials in der Lösung müssen wohl definierte, reversible Elektroden Verwendung finden in Anbetracht der Tatsache, daß überhaupt nur Spannungen von höchstens wenigen Millivolt auftreten. Die Elektroden selbst müssen klein sein, da sie im Zentrifugierröhrchen angebracht werden müssen und dem Einfluß der Zentrifugalkraft ausgesetzt sind. Sie brauchen dagegen nur verhältnismäßig kleine Ströme zu liefern, müssen dagegen gegen Erschütterungen und Flüssigkeitsströmungen weitgehend unempfindlich sein. Bei den Versuchen sind wir zu folgender Anordnung gelangt, die die Fig. 2 darstellt:

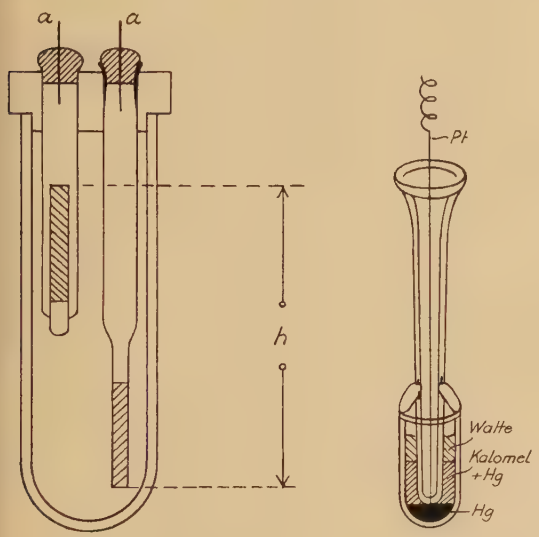


Fig. 2

In das Zentrifugiergefäß tauchen zwei Röhrchen aus Jenaer Glas ein, deren Enden in verschiedenen Höhen liegen. Die Röhrchen verjüngen sich so weit, daß die Enden eine lichte Weite von 2 mm aufweisen, und sie sind durch flexible Heberstrippen[8]) verschlossen. Diese Strippen aus gehärtetem Agar können im entquollenen Zustand in die Röhrchen eingesetzt werden und quellen dann so weit auf, daß sie einen guten Verschluß der Elektrodenröhrchen geben, haben einen durchaus erträglichen elektrischen Widerstand und sie geben auch nicht — wie Vergleiche zwischen Elektroden mit und ohne Verschluß zeigen — Anlaß zu elektrischen Störungen. In diesen auf diese Weise abgeschlossenem Raum tauchen bei a die eigentlichen Ableitelektroden ein. Hierfür sind eine Reihe von Elektroden ausprobiert worden. Sehr gut haben sich hier Chinhydron-Elektroden, d. s. Platindrähte, die in eine mäßig konzentrierte, mit HCl angesäuerte KCl-Lösung, die mit Chinhydron gesättigt ist, tauchen, bewährt. Die Platindrähte sind dabei zum Schutz gegen Erschütterungen und Strömungen in der Flüssigkeit mit Watte umwickelt. Derartige Elektroden arbeiten im allgemeinen recht zuverlässig und haben auch einen hinreichend kleinen inneren Widerstand. Sie sind aber immer noch etwas empfindlich gegenüber Erschütterungen (was sich vor allem in unregelmäßigen Potentialschwankungen bemerkbar macht, wenn die Zentrifuge ihre kritischen Drehzahlen durchläuft), und sie haben vor allem den Nachteil, daß die Elektroden nur begrenzte Zeit haltbar sind. Dagegen sind die in der Figur 2 gezeigten Miniatur-Kalomelelektroden, deren Glasgefäß nur 5 mm Durchmesser aufweist, gegen Erschütterungen vollkommen unempfindlich. Wurde das Zentrifugenröhrchen mit gesättigter oder 0·2 n KCL-Lösung gefüllt, so sind die auftretenden Spannungsschwankungen bei 3000 Umdrehungen kleiner als 0·05 mV.

Eine weitere Schwierigkeit bildet die Übertragung der Potentialdifferenz vom rotierenden Teil auf feststehende Kontakte. Zunächst wurden für diese Zwecke Schleifringe aus Messing bzw. Bronze mit Messing-, Bronze- und Stahl-Abnahme-Schleifkontakten versucht. Es gelang aber nicht, hiermit ein einwandfreies Arbeiten zu erzielen.

Entweder treten — für diese Kontrollversuche werden die beiden Schleifringe miteinander leitend verbunden — störende (thermische?) Spannungsschwankungen auf. Diese lassen sich zwar vermeiden, wenn die Ringe ganz leicht eingefettet werden und die Schleifkontake nur ganz schwach aufdrücken. In diesem Falle zeigt sich jedoch, daß der Übergangswiderstand bei der Rotation erhebliche Werte annimmt.

Auch Kugellager, die gefettet oder fettfrei ausprobiert wurden, ergaben keinen einwandfreien Stromübergang.

Es erwies sich daher als notwendig, die Stromabnahme mit Hilfe von Quecksilberkontakten vorzunehmen. Die hier getroffene Einrichtung zeigt die nachfolgende Fig. 3. Auf der

[8]) Herstellerfirma H. A. Freye, Braunschweig.

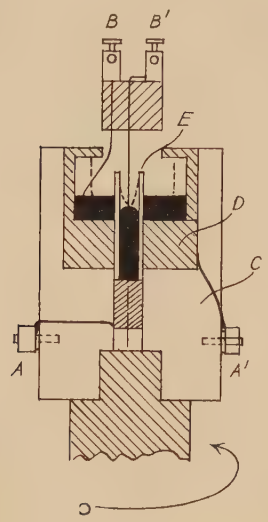


Fig. 3

rotierenden Welle sitzt ein Preßstoffkörper G, der in Aussparungen einen entsprechend geformten Eisenhohlzylinder D und ein dünnes Glasröhrchen E trägt. Diese beiden stehen mit den Kontakten A und A′ in leitender Verbindung. Sie sind zum Teil mit Quecksilber gefüllt, in das von oben her feststehende Eisendrähte BB′ eintauchen. Ein überstehender Rand verhindert bei der Rotation ein Ausfließen des Hg aus dem Hohlzylinder D. Eine solche Anordnung arbeitet sehr zuverlässig. Die auftretenden Potentialdifferenzen bei Rotation bleiben unterhalb von 0,01 mV und der Übergangswiderstand ist stets, wie leicht einzusehen, vernachlässigbar klein.

Nun zur Messung der auftretenden Potentialdifferenzen. Diese erfolgte einerseits mit einem Röhrenvoltmeter nach Schaltung 4 oder mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer nach Fig. 5.

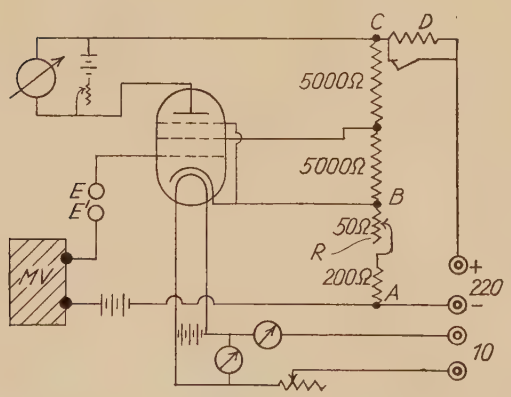


Fig. 4

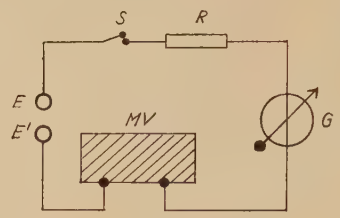


Fig. 5

Das Röhrenvoltmeter ist mit einer Kompensation von Netzspannungsschwankungen versehen, kann also direkt an die 220-Volt-Leitung angeschlossen werden. Die Kompensation erfolgt dabei in der Weise, daß durch einen Spannungsteiler ein kleiner Teil der Spannung abgezweigt und über eine Gitterbatterie ans Gitter gelegt wird. Nimmt nun z. B. die Netzspannung um einen bestimmten Betrag zu, so würde an und für sich der Anodenstrom durch die Röhre zunehmen, gleichzeitig vergrößert sich aber auch die zwischen den Punkten A und B liegende Spannung, d. h. das Gitter wird negativer. Durch geeignete Abgleichung des variablen Widerstandes R kompensieren sich beide Einflüsse, und es läßt sich erreichen, daß der Anodenstrom bei einer Änderung der Eingangsspannung um 10 Proz. (erreicht durch Zuschalten eines entsprechenden Widerstandes bei D) sich um weniger als 1 bzw. $2 \cdot 10^{-6}$ A ändert, und zwar innerhalb eines Anodenstromintervalles von 0,3 bzw. 0,6 MA. Als Verstärkerröhre diente ein Telefunkenrohr AF 7 mit Schirmgitter. Die Empfindlichkeit konnte durch Parallelschaltung verschiedener Widerstände zum Anzeigeinstrument in weiten Grenzen variiert werden. Sie beträgt maximal 5 Skalenteile pro 1 mV Eingangsspannungsänderung. Wichtig ist eine gute Konstanz der Heizspannung. Sie wird hier erreicht durch Pufferung der 10-Volt-Netzspannung mit einem 4 Volt-Akku größerer Kapazität.

Die Meßspannung wird an die Klemmen E, E_1 angelegt. Zwischen Gitterbatterie und Gitter befindet sich außerdem noch ein Potentiometer MV, das Spannungen in Millivolt einzustellen gestattet (hier wurde ein Ionometer der Firma Lautenschläger verwendet) zum Zwecke der bequemeren Einstellung und für Eichung.

Bei der Schaltung nach Fig. 5 liegen die Meßzelle, ein Widerstand R, das Spiegelgalvanometer G und ein Potentiometer zur Erzeugung variabler Spannungen MV hintereinander. Eine an der Meßzelle auftretende Spannung macht sich als Ausschlag im Galvanometer bemerkbar. Mit Hilfe von Änderungen der Spannung von MV kann der Betrag der angelegten Spannung in Millivolt bestimmt werden.

Beide Meßmethoden haben ihre Vor- und Nachteile. Der Hauptvorteil der Messung mit dem Galvanometer ist in der Einfachheit der Methode zu suchen. Die Nachteile bestehen in der längeren Einstelldauer, in der Tatsache, daß schon vergleichsweise ziemlich hohe Ströme fließen, die eine Polarisation der Elektroden verursachen können, und daß die äußeren Widerstände nicht immer hoch gegenüber dem inneren elektrolytischen Widerstand in der Zentrifugenzelle gehalten werden können. Außerdem sind im Falle sehr verdünnter Sole die Ströme nicht mehr klein gegenüber dem durch die Bewegung der Mizellen hervorgerufenem Strom. Man muß außerdem daran denken, daß hier der durch das Galvanometer fließende Strom gemessen wird. Da die im Kreise liegenden Widerstände nicht immer gleich sind, ist es nötig, die Ausschläge mit denen zu vergleichen, die durch bekannte Spannungsänderungen von MV hervorgerufen werden.

Demgegenüber ist der Eingangswiderstand des Röhrenvoltmeters wohl stets groß gegenüber dem des Systems. Es fallen also hier alle Bedenken wegen zu großer Stromentnahme aus der Meßzelle und den Elektroden fort. Die Nachteile bestehen hier in der etwas komplizierteren Handhabung, z. B. dauert es nach Einschalten des Instrumentes einige Zeit, bis es genügend konstant ist. Außerdem ist es, da es direkt am Netz liegt, empfindlich gegenüber den hier in der Zentrifuge auftretenden Störspannungen. Es erwies sich hier als erforderlich, das Gehäuse der Zentrifuge mit dem negativen Pol des Netzes zu verbinden.

3. Es zeigt sich nun, daß sich in der beschriebenen Weise beim Zentrifugieren von Solen tatsächlich Fallpotentiale von gut meßbaren Ausmaßen nachweisen lassen. Beispielsweise zeigt das As_2S_3-Sol mit den eingangs charakterisierten Eigenschaften Fallpotentiale, die in der Größenordnung von 3—4 mV liegen. Daß es sich tatsächlich um soleigene Potentiale und nicht um irgendwelche experimentellen Störungen handelt, zeigt ein Vergleich mit reinen Elektrolytlösungen, die keinerlei Potentialunterschiede hervorrufen. Weiter zeigt das positive TiO_2-Sol ein im Vergleich zum negativen As_2S_3-Sol im Vorzeichen entgegengesetztes Potential, das für drei verschiedene Konzentrationen gemessen wurde. Die nachfolgende Tabelle gibt die für dieses Sol gemessenen Fallpotentiale an. Gleichzeitig wurden die weiteren Eigenschaften: Viskosität, relative Konzentration und spezifische Leitfähigkeit bestimmt. Die letzte Spalte zeigt schließlich, daß das Produkt

Tabelle I. TiO_2-Sol-Konz. 89,4 g/Liter, Teilchenradius ~ 10 mμ.

Konz. c	Fallpotential p	rel. Viskosität η	spez. Widerstand x	$\frac{p \cdot \eta}{c \cdot x}$
	mV		Ω cm	
1:1	6,0	1,52	608	0,015
1:2	4,2	1,23	655	0,015
1:4	2,7	1,11	850	0,014

aus Fallpotential mal Viskosität, dividiert durch Konzentration und den spezifischen Widerstand des Soles, eine annähernde Konstante darstellt, ein Ergebnis, das auf Grund der theoretischen Erwägungen zu erwarten ist.

Diese Beispiele mögen zeigen, daß Fallpotentiale auch in sehr hochdispersen kolloiden Lösungen durchaus meßbare Beträge erreichen. Es ist zu bedenken, daß es sich bei den untersuchten Lösungen zwar um ziemlich hochkonzentrierte Systeme handelte, die aber auch einen sehr kleinen spezifischen Widerstand aufwiesen. Unter sonst gleichen Bedingungen ist aber das Fallpotential proportional der Konzentration und dem Widerstand. Nehmen wir z. B. den Fall des untersuchten As_2S_3-Soles, mit einer Konzentration von 9,4 g/Liter und einem spezifischen Widerstand von 2000 $\Omega \cdot$ cm an, so würde das gleiche Potential auftreten bei Zentrifugieren von Solen mit 0,94 g/Liter und $2 \cdot 10^4\ \Omega \cdot$ cm bzw. ganz entsprechend von 0,094 und $2 \cdot 10^5\ \Omega \cdot$ cm.

Weiter steht zu erwarten, daß durch Kombinieren mit Methoden, die eine Bestimmung der Teilchenladung — z. B. elektrophoretische Methoden — ergeben, durch die Messung von Fallpotentialen der Dispersitätsgrad des Soles erhalten werden kann.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß beim Zentrifugieren von kolloiden Lösungen in gewöhnlichen Zentrifugen Potentiale von durchaus meßbarer Größe auftreten. Es wurde eine Anordnung zu ihrer Messung beschrieben und einige Meßergebnisse an zwei konzentrierten Solen mitgeteilt.

* * *

Zum Schluß möchte der Verfasser Herrn Prof. Wo. Ostwald für seine Anregungen und sein Interesse an der vorliegenden Arbeit danken. Ebenfalls gilt sein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Gewährung eines Forschungsstipendiums und apparativer Hilfsmittel.

Aus den Sir William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, London (England).

Ionenaggregation in Lösungen von Salzen mit langen Paraffinketten.

Von G. S. Hartley (London).[1]) (Eingegangen am 19. Mai 1939)

1. Einleitung.

Als „Salze mit langen Paraffinketten" seien solche salzartigen Verbindungen bezeichnet, in welchen entweder das Kation oder das Anion aus einer 8 oder mehr — meist zwischen 12 und 18 — C-Atome enthaltenden Kette besteht, die gesättigt sein, aber auch eine oder zwei Doppelbindungen enthalten kann. Bis jetzt haben sich die wissenschaftlichen Untersuchungen fast ausschließlich auf solche Verbindungen beschränkt, deren ionisierter Anteil sehr einfach gebaut ist und am Ende der Kohlenwasserstoffkette sitzt, wie z. B. im cetylsulfonsauren Natrium

$$C_{16}H_{33}SO_3^-Na^+$$

oder dem Cetyltrimethylammoniumbromid

$$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-.$$

Manches von dem, was über diese einfachen Körper bekannt geworden ist, mag auch teilweise für die komplizierter gebauten zutreffen, in denen verzweigte Ketten oder Ringe enthalten sind oder in denen die ionisierte Gruppe sich nicht am Ende der hydrophoben Kette befindet. Allerdings kann man wohl annehmen, daß Lösungen solcher komplizierten Verbindungen ein jeweils verschiedenes Verhalten zeigen werden. Wir beschäftigen uns im folgenden ausschließlich mit Salzen, welche einfache Paraffinketten enthalten.

Unter der „Lösung" eines solchen einfachen Salzes in Wasser verstehen wir das optisch klare, homogene und leicht bewegliche System, welches man oberhalb einer ziemlich wohldefinierten, von der Konzentration nur wenig abhängigen Temperatur erhält. Das innere Gleichgewicht stellt sich in diesen klaren, beweglichen Lösungen innerhalb der gewöhnlichen Beobachtungszeit ein, da sich bei keiner genau meßbaren Eigenschaft Hysterese zeigt — die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung ausgenommen (1). In diesem Falle ist dies jedoch höchstwahrscheinlich auf Vorgänge zurückzuführen, die in der Grenzfläche selbst verlaufen. Der Beweis für das Auftreten von Ionenaggregationen in diesen klaren Lösungen kann nur indirekt geführt werden, da sich im Ultramikroskop keinerlei Teilchen beobachten lassen und auch weder Streulicht noch Strömungsdoppelbrechung auftreten.

Neben den klaren Lösungen ist für den Kolloidchemiker besonders der Zustand von Interesse, der von Mc Bain als „curd"- oder Gerinnselzustand bezeichnet worden ist, und den man bei gewissen Salzen mit Paraffinketten, vor allem den echten Seifen, also den Alkalisalzen höherer Fettsäuren beobachten kann. Wird eine klare Seifenlösung abgekühlt, dann erscheint sie zunächst stark wolkig getrübt und, je nach der Konzentration, mehr oder weniger gelatinös. Sehr starke Strömungsdoppelbrechung tritt auf und im Ultramikroskop werden lange fadenähnliche Teilchen sichtbar. Thiessen und Spychalski (2) konnten mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen eindeutig zeigen, daß diese Gerinnselfasern (von Mc Bain als „curd fibres" bezeichnet) kristallin sind und die gleiche Struktur besitzen wie die makroskopischen Kristalle, die man aus anderen Lösungsmitteln erhält. Zwar können viele Salze mit Paraffinketten in dieser Gerinnselform erhalten werden, doch gibt es andere, welche beim Abkühlen ihrer klaren Lösung ganz gewöhnliche, abfiltrierbare Kristalle liefern. Die physikalischen Eigenschaften dieser Systeme sind untereinander sehr ähnlich und werden hauptsächlich durch die Länge der Paraffinketten bestimmt. In dem Gerinnselzustand ist das Salz lediglich aus der Lösung ausgefallen, und zwar in Form von Kristallen, die nach zwei Richtungen ultramikroskopische Dimensionen haben. Nach unserer Meinung sind die in den klaren Lösungen existierenden Aggregationen in keiner Weise mit den eben erwähnten, in den Gerinnseln vorkommenden verwandt.

Diese Anschauung ist nicht allgemein, und es soll deshalb kurz an dieser Stelle der wahrscheinliche Grund für die Meinungsverschiedenheit diskutiert werden. Zunächst sei erwähnt, daß gewisse Salze des hier behandelten Typs wässerige Lösungen ergeben, die zwar optisch klar, aber im verdünnten Zustand deutlich elastisch und bei höherer Konzentration gelatinös sind. Das Auftreten dieser Erscheinung ist sehr spezifisch. So ergeben z. B. manche Paraffinketten-Ionen mit aromatischen Sulfonat-Endgruppen leichtbewegliche Lösungen, wenn das Gegenion ein Alkalimetall ist, hingegen elastische Lösungen oder Gele, wenn Cu^{++}, Zn^{++} oder ein anderes zweiwertiges, lösliche Salze bildendes Metall dessen Stelle vertritt. Ein noch bemerkenswerteres Beispiel für diese Art Spezifität bildet

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

die Cetylsulfonsäure, die mit Anilin oder den Toluidinen hochelastische Salzlösungen bildet, während die mit Mono- oder Dimethyl-Anilin erhaltenen Lösungen normale Flüssigkeiten darstellen, deren Viskosität nur wenig über der des Wassers liegt. Über den inneren Bau der elastischen Lösungen liegen noch keine eingehenden Arbeiten vor, aber die Struktur des Gels muß man sich wahrscheinlich aus amikroskopischen fadenähnlichen Aggregaten aufgebaut denken. Ob diese sich nun durch sekundäre Aggregation aus den primär in den beweglichen Lösungen enthaltenen Aggregaten bilden oder ob sie sich von diesen grundlegend unterscheiden, ist nicht bekannt. Zu bemerken ist jedoch, daß dieser Feinbau, wie auch immer seine molekulare Struktur sein möge, eine außerordentlich wirksame Ursache für das Verhalten der Gele darstellt. In einer nur 0,0002proz. Lösung von Cetyl-phenyläther-sulfonsaurem Kupfer kann man bei 90° C elastisches Zurückfedern gerade wahrnehmen. In einer 0,02proz. Lösung ist die Struktur fest genug, um die Bewegung von Luftblasen mit dem Durchmesser 2 mm (3) eindeutig zu hemmen, während eine zweiprozentige schon ein sehr viskoses Gel bildet.

Elastische verdünnte Lösungen und klare konzentrierte Gele können bei manchen derartigen Salzen als Übergangszustände erhalten werden, wenn die Suspension von Gerinnselfasern („curd fibres") vorsichtig erhitzt wird. Auch klare Gele lassen sich darstellen, indem eine Lösung für einige Zeit unterkühlt gehalten wird. Diese klaren Gele trüben sich allmählich. Sie sind beispielsweise beim Natriumoleat, hauptsächlich im Konzentrationsgebiet von 10 bis 20 Proz., eingehend untersucht worden. Zsigmondy und Bachmann (4) konnten im Ultramikroskop das plötzliche Auftreten von deutlichen Fasergebilden beobachten, was sie auf seitliche Adhäsion bereits präexistierender Fasern von amikroskopischer Dicke zurückführen. Thiessen (5) nimmt an, daß diese unsichtbaren Fasern für die Festigkeit des Gels verantwortlich sind, und wir sehen keinen Grund, diese seine Annahme anzuzweifeln. Die in konzentrierten Lösungen auftretende Strömungsdoppelbrechung liefert einen weiteren Beweis für deren Existenz (6). Hier erscheint jedoch bemerkenswert, daß nur frisch hergestellte Lösungen diese letztere Eigenschaft zeigen, die sehr stark beim Altern des Systems zurückgeht, und auch, daß die Gelstruktur in verdünnten Oleatlösungen einen Übergangszustand darstellt. Diese Tatsachen, zusammen mit dem oben erwähnten Fortbestand der Gelstruktur gewisser außergewöhnlicher Salze bis zu starken Verdünnungen, weiterhin das vollkommene Fehlen von Hysterese bei den von Aggregationserscheinungen beeinflußbaren Eigenschaften der verdünnten leichtbeweglichen Lösungen legen den Schluß nahe, daß amikroskopische kristalline Fasern als Bestandteile der beweglichen Lösungen Übergangserscheinungen darstellen und nur in geringen Mengen anwesend sind. Der Hauptteil der in diesen Lösungen anwesenden Aggregationen ist von einem ganz anderen Typus.

2. Beweis für die Anwesenheit von Aggregationen in verdünnten beweglichen Lösungen.

Fast jede physikalische Eigenschaft der Lösung, die exakter Messung zugänglich ist, zeigt, gegen die Konzentration aufgetragen, einen deutlichen Übergang oder Wechsel der Richtung über einen sehr schmalen Konzentrationsbereich. Die Konzentration, bei welcher diese Richtungsänderung einsetzt, wird allgemein als „kritische Konzentration" bezeichnet. Sie ist stark abhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette und hat beispielsweise bei einer Anzahl von 16 C-Atomen den Wert etwa n/1000, bei 12 C-Atomen dagegen etwa n/100. Die Temperatur und die Natur der ionisierten Endgruppe und des Gegenions haben ebenfalls Einfluß auf die Konzentration, jedoch nur in geringerem Maße. Der Beweis, den uns das Auftreten dieses kritischen Wertes liefert, zerfällt sinngemäß in zwei Teile, und zwar einmal a), was die Plötzlichkeit der physikalischen Erscheinungen angeht und b) deren Art und Natur.

a) Plötzliche Unterschiede treten in der physikalischen Chemie einfacher Lösungen nur dann auf, wenn eine Phase neu auftritt oder verschwindet. Der Analogieschluß liegt nun nahe, daß in den Lösungen von Salzen, welche Paraffinketten enthalten, bei der kritischen Temperatur eine zweite amikroskopische Phase auftritt — es bilden sich kolloide Teilchen, wo vorher nur molekulardisperses (oder ionendisperses) Salz vorhanden war. Bury (7) hat gezeigt, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht zwischen einfachen Molekülen und Aggregationen einen Übergang erwarten läßt, der um so plötzlicher erfolgt, je größer diese Aggregationen werden, vorausgesetzt, daß Aggregationen von geringerer Größe nicht in merklicher Zahl auftreten. Darüber herrscht allgemeine Übereinstimmung, daß es für die Erscheinung der kritischen Konzentration keine andere Erklärung

geben kann; doch kommen bisweilen dadurch Mißverständnisse zustande, daß der Versuch gemacht wird, das Verhalten von physikalischen Eigenschaften in mathematisch nicht ähnlichen Formen zu vergleichen. In Fig. 1 sind

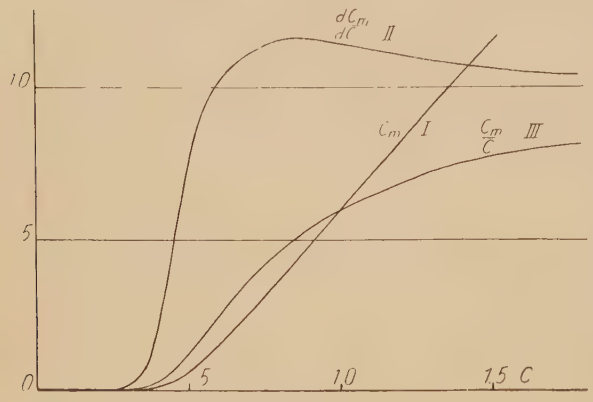


Fig. 1

die Werte der drei Funktionen C_m, $\frac{dC_m}{dC}$ und $\frac{C_m}{C}$ gegen die Gesamtkonzentration C aufgetragen, wobei C_m die Konzentration des in aggregierter Form vorliegenden Anteils an Gelöstem bedeutet. Die Koordinaten sind willkürlich geteilt und die Form der Kurven hypothetisch, doch sind die drei Kurven folgerichtig. Nun tragen der disperse und der aggregierte Anteil des Gelösten in verschiedenem Maße zu irgendeiner physikalischen Eigenschaft bei und im Vergleich mit dem Unterschied zwischen diesen Beiträgen wird die Änderung jedes einzelnen Beitrags mit der Konzentration klein sein. Wenn der Einfluß eines gegebenen Betrags an dispers Gelöstem größer ist als der desselben Anteils in aggregierter Form, wird die Eigenschaft sich ungefähr in der Form einer der in Fig. 2 dargestellten Kurven ändern,

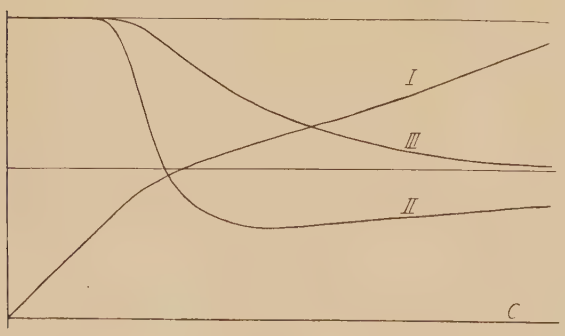


Fig. 2

die denen der Fig. 1 entsprechen. Nach welcher Kurve die Eigenschaft sich ändert, hängt von der mathematischen Form ab, in der sie dargestellt wird. So wird Form 1 auftreten, wenn wir die spezifische Leitfähigkeit ($\varkappa$) messen und sie direkt auftragen; wird jedoch die spezifische Leitfähigkeit $\left(\frac{\varkappa}{C}\right)$ aufgetragen, hat die entsprechende Kurve Form 3. Um die mit 2 bezeichnete zu erhalten, muß die Funktion $\frac{d\varkappa}{dC}$ eingesetzt werden. Ähnlich ist die Dichte mit der Kurve 1, das scheinbare Molarvolumen mit 3 und das Partialmolarvolumen mit der Form 2 wiederzugeben. Wenn man sich bei der Auswertung experimentell erhaltener Daten diese Grundgedanken vor Augen hält, dann werden zweifellos alle beobachteten Eigenschaften eines jeden Salzes in demselben Konzentrationsgebiet einen Übergang zeigen.

b) Auch die Art, wie sich gewisse Eigenschaften bei einer Steigerung der Konzentration über das kritische Gebiet hinaus ändern, deutet darauf hin, daß eine Aggregation eintritt. So könnte z. B. nur eine fundamentale Zustandsänderung Änderungen im Partialvolumen (8) in einer solchen Größenordnung hervorbringen, wie man sie beobachten kann.

Gesteigerte Lösefähigkeit für in Wasser nur schwach lösliche organische Stoffe setzt ein, und die Zunahme an gelöster Substanz, bezogen auf die Konzentration an langkettigen Salzen, erreicht sehr rasch eine näherungsweise konstante Geschwindigkeit (9). So ist die Lösungsfähigkeit der Salze mit Paraffinketten nahezu unabhängig von der Verdünnung. Das ist ein vollkommen anderes Verhalten, als es ein molekular lösendes Lösungsmittel zeigt, und man muß deshalb annehmen, daß die Paraffinketten eine amikroskopische, getrennte Phase bilden.

Die thermodynamische Aktivität des Gegenions nimmt oberhalb der kritischen Konzentration sehr schnell ab (10). Obwohl dieser Umstand direkt auf gesteigerte Assoziation zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen hindeutet, so kann er doch nur auf Aggregation der Paraffinkettenionen zurückgeführt werden. Dieses Thema wird später in dem Abschnitt über Elektrochemie diskutiert werden. Der Osmosekoeffizient nimmt ebenfalls ab (11). Weiter gehört hierher die starke Zunahme des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, welche auftritt, sobald die Temperatur überschritten wird (12), bei der die kritische Konzentration erreicht ist.

Über Leitfähigkeit und Überführungszahl wird im Abschnitt „Elektrochemie" diskutiert werden, doch soll hier schon soviel gesagt werden, daß die Beweglichkeit der Paraffinkettenionen bei der kritischen Konzentration zunimmt und

eine Größe erreicht, die über dem geringen Wert liegt, welcher unendlicher Verdünnung entspricht (13.) Das läßt sich nur auf Grund einer Abnahme des Reibungswiderstandes infolge Aggregation erklären. Genau so wächst die Äquivalentleitfähigkeit in hinreichend starken Feldern bis zu Werten, die die bei unendlicher Verdünnung zu beobachtenden übersteigen (14). Die Zunahme der Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen ist oberhalb der kritischen Konzentration sehr viel größer als unterhalb derselben (15), was einen klaren Beweis für die Anwesenheit von Teilchen hoher Ladung bildet.

3. Die Natur der Paraffinketten-Aggregation.

In diesem Abschnitt soll nur betrachtet werden, wie die Paraffinketten in den Aggregationen angeordnet sind. Die Verteilung der Gegenionen und die Streitfrage „Micell-Ion" oder „Neutral-Kolloid" wird in den Abschnitten 5 und 6 diskutiert werden.

Wir nehmen an, daß in den klaren beweglichen Lösungen die Ketten im Innern der Aggregate in einer regellosen oder flüssigen Anordnung enthalten sind und etwa die Gestalt von Kugeln haben, deren Radius näherungsweise gleich der Länge einer vollkommen gestreckten Kette ist. Für diese Anschauung sprechen folgende Punkte:

a) Das Fehlen von Strömungsdoppelbrechung, ausgenommen als Übergangserscheinung in sehr stark konzentrierten Lösungen (siehe Abschnitt 1).

b) Die Tatsache, daß die Natur der Endgruppe oder des Gegenions keinen großen spezifischen Einfluß ausübt, wie es im Falle der kristallinen Teilchen festgestellt wurde.

c) Zwischen gesättigten Paraffinketten besteht keine sehr starke Anziehungskraft. Die Unlöslichkeit der Paraffine in Wasser ist auf die sehr große gegenseitige Anziehung der Wassermoleküle zurückzuführen. In den Lösungen von Paraffinketten-Salzen ist es tatsächlich das Wasser, welches die Paraffinketten zusammenpreßt und gewissermaßen aus der Lösung herausdrückt. Man braucht daher aus diesem Grunde nicht anzunehmen, daß die Ketten innerhalb des Aggregates eine definierte Anordnung besitzen.

d) Das Partialvolumen eines solchen Salzes ist in klarer Lösung im aggregierten Zustande größer als bei Konzentrationen unterhalb des kritischen Wertes (8), ja, es übersteigt sogar den Wert, den es in dem eindeutig kristallinen Gerinnselzustand besitzt (16). Ein sehr gutes Beispiel hierfür ist Cetylpyridiniumchlorid, dessen schöne makroskopische Kristalle schwerer als Wasser sind, während die Lösung selbst leichter ist. Während des Auflösungsprozesses der Kristalle muß eine Kontraktion des Wassers stattfinden, welches die Hydratationsschicht der Ionen bildet, analog dem bekannten Vorgange bei der Auflösung irgendeines einfachen Elektrolyten. Die Ursache für die Ausdehnung im Falle der Salze mit Paraffinketten kann nur in der Ausdehnung der Paraffinketten liegen, wie sie beim Schmelzen eines kristallinen Paraffins zu einer Flüssigkeit erfolgt.

e) Die bereits oben erwähnten Lösungseigenschaften der in Lösung befindlichen Paraffinkettensalze können nur damit erklärt werden, daß die Aggregate sich wie eine getrennte Lösungsmittelphase verhalten. Ihre lösende Wirkung ist viel zu allgemein, um sie auf Grund von Komplexbildung oder Entstehung von Kristallverbindungen erklären zu können. Eine solche allgemeine Lösungsfähigkeit zeigen nur Flüssigkeiten. Die Löslichkeit einfacher unpolarer Verbindungen in den Aggregaten ist mit ihrer Löslichkeit in Paraffin selbst zu vergleichen. Wenn die Moleküle des Lösungsmittels eine hydrophile Gruppe besitzen und sich infolgedessen in dem Aggregat orientieren können, kann sie noch größer werden (17).

f) Die große Geschwindigkeit, mit der sich in den beweglichen Lösungen das Gleichgewicht einstellt (18), legt die Annahme nahe, daß keine komplizierte Organisation der Aggregate vorliegen kann.

g) Diffusionsmessungen mit Cetylpridiniumsalzen (19) haben gezeigt, daß die Größe der Aggregate nahezu unabhängig ist von der Konzentration an Cetylpyridiniumionen ebenso wie von der des zugesetzten Elektrolyten und der Natur des letzteren. Wie bereits in Abschnitt 2a erwähnt wurde, deutet die Erscheinung der kritischen Konzentration ebenso darauf hin, daß sich ohne merkliches Auftreten von Aggregaten geringerer Größe vor allem größere Zusammenballungen bilden müssen. So ist, obwohl eine geringe Dispersion der Größe auftreten muß, diese bemerkenswert gering. Es ist leicht einzusehen, wie weiter unten erörtert werden wird, daß sich bei kugelförmigen und flüssigen Aggregationen eine optimale Größe bevorzugt einstellen wird. Das ist natürlich, wie Meyer und van der Wyk zeigen konnten (20), bei paralleler Anordnung der Ketten nicht zu erwarten. Der durch Diffusion bestimmte scheinbare Radius ist zudem, wie erwartet, um etwas größer, als der Länge einer vollkommen gestreckten Kette entsprechen würde.

4. Bildung der sphärischen flüssigen Mizellen.

Meyer und van der Wyk (20) haben diskutiert, wie sich die Häufigkeit der einzelnen Größen verteilt, wie sie in Lösungen langkettiger Salze zu erwarten ist. Sie nehmen an, daß die Erniedrigung der zur Aggregation nötigen potentiellen Energie nach der bekannten Methode von Langmuir abgeleitet werden kann aus der Verkleinerung der Paraffin-Wasser-Grenzfläche. Nach ihrer Meinung ist die Verkleinerung der Grenzfläche bei dem Einschluß eines anderen Ions in das Aggregat nahezu unabhängig von der Größe des letzteren und die Ketten sind einander parallel angeordnet. Die von ihnen erhaltene Größen-Häufigkeitskurve ist sehr flach, und wenn wirklich ein Maximum der Häufigkeit für eine gegebene Größe vorliegt, dann ist dieses sehr schlecht definiert und verschiebt sich mit steigender Konzentration allmählich zu höheren Werten hin. Unsere Annahme eines deutlich ausgeprägten Maximums, das von der Konzentration nahezu unabhängig ist, bezeichnen sie als völlig irrig.

Derartige Berechnungen sind von zweifelhaftem Wert, da hierbei so manche Annahme gemacht werden mußte, deren Gültigkeit sehr ungewiß ist. Wir ziehen es vor, uns in erster Linie auf experimentelle Beobachtungen zu verlassen. Meyer und van der Wyk haben die große Bedeutung der Beweise für die Annahme einer optimalen Größe, die wir im vorigen Abschnitt kurz zusammengefaßt haben, gar nicht gewürdigt, doch muß zugegeben werden, daß der stärkste Beweis — die Diffusionsmessungen (19) — erst erschien, als ihre Arbeit bereits veröffentlicht war. Zwischen dem Experiment und der Theorie von Meyer und van der Wyk besteht ein direkter Widerspruch. Der letztere ist es, der sich irrt, und wir werden im folgenden zeigen, daß der Hauptirrtum in der Annahme einer parallelen Anordnung liegt.

Wir wollen als Beispiel ein Paraffinkettensalz mit 16 C-Atomen in der Kette betrachten. Das Volumen, welches ein $C_{16}H_{34}$-Molekül im flüssigen Kohlenwasserstoff einnimmt, beträgt 490 Å³. Bury's Dichtemessungen an wässerigen Paraffinkettensalz-Lösungen ermöglichen die Aussage, daß das tatsächliche Volumen, wenn die Kette von Wasser umgeben ist, um etwa 12 Proz. kleiner ist. Die Größe der Grenzfläche ist von der Form des Moleküls abhängig. Langmuir (21) nimmt an, daß die Paraffinkette zu einer näherungsweise sphärischen Form zusammengeballt werden wird, da die Oberfläche infolge der großen Grenzflächenspannung einem Minimalwert zustrebt. Es ist unwahrscheinlich, daß eine vollkommen kugelige Gestalt häufig erreicht werden wird, infolgedessen wird die Fläche zwischen dem Wert für eine Kugel vom Volumen 430 Å³, also 275 Å² und demjenigen liegen, der einem Zylinder von der Länge der völlig gestreckten Kette entspricht; das sind 328 Å² für eine Länge von 20 Å und ein Volumen von 430 Å³. Wir wollen deshalb hier den Wert von 300 Å² annehmen.

Wenn zwei Ionen ihre Paraffinketten so dicht zusammenwickeln, daß dazwischen keine Wassermoleküle eingeschlossen sein können, und auf diese Weise ein Paar bilden, dann muß, wenn das gemeinsame Volumen eine Kugel darstellt, die Gesamtfläche gleich 436 Å² sein, dagegen 473 für einen Zylinder. Die gesamte Verkleinerung der Grenzfläche wird also etwa 150 Å² betragen; die Grenzflächenspannung liegt in der Größenordnung bei ca. 50 Dyn/cm (22), die Verringerung der potentiellen Energie ungefähr bei $18 \cdot kT$ bei 25° C.

Wenn die Ionen eine sphärische „flüssige" Mizelle bilden, deren „Paraffinkern" einen Radius von 20 Å haben möge, dann wird fast die gesamte Paraffin-Wasser-Grenzfläche verschwunden sein. Um das Innere der Micelle auszufüllen, werden 68 Ketten benötigt, wenn ihre Dichte die gleiche sein soll, wie die des flüssigen Hexadekans und der Flächenraum wird pro Ion 74 Å² betragen, was wenig mehr ist, als der tatsächliche Querschnitt eines hydratisierten Ions. In anderen Worten: die restliche Oberfläche ist vornehmlich hydrophil. Die Verringerung der Grenzflächenenergie wird somit etwa $34\,kT$ betragen.

Diesen starken Kräften mit der Tendenz zur Ionenaggregation stehen nun die Coulomb'schen Abstoßungskräfte zwischen Ladungen gleichen Vorzeichens entgegen. Wenn ζ das Potential an der Oberfläche der Micelle bedeutet und m Ionen sich zu dieser Micelle aggregiert haben, dann ist die Arbeit, welche gegen die Coulomb'schen Kräfte geleistet werden muß, gleich $^1/_2\, m\varepsilon\zeta$, worin ε die Ladung eines Elektrons darstellt. Nun sei ζ gegeben durch die Beziehung $\frac{m\varepsilon}{Dr}$; D ist die Dielektrizitätskonstante für Wasser und r der Radius der Micelle, somit ergibt sich die Arbeit zu $12\,kT$, und zwar für jedes Ion bei einer Micelle vom Radius 20 Å, die aus 68 Ionen zusammengesetzt ist. In dem Falle eines Ionenpaares ist diese Arbeit natürlich viel kleiner und beträgt etwa $1\,kT$.

Man kann selbstverständlich nur mit sehr grober Näherung davon sprechen, daß eine ein-

zelne Paraffinkette den umgebenden Wassermolekülen eine „Oberfläche" darbietet. Sie drängt sich vielmehr zwischen die Wassermoleküle hinein und trennt sie voneinander, wobei Arbeit gegen die starken Attraktionskräfte geleistet werden muß. Diese Arbeit ist es, welche wir als „Grenzflächenenergie" abzuschätzen suchen. Da ja nun die Wassermoleküle auf einen Abstand von nur molekularen Ausmaßen auseinandergedrückt werden, während bei der Bildung einer makroskopischen Grenzfläche die Trennung bis zur Entfernung „Unendlich" geht, mögen unsere Schätzungen beträchtlich zu hoch liegen. Eine Reduktion der Grenzflächenenergiefunktionen allein wird die relativen Werte der Gesamtenergie ändern. So würden, wenn die ersteren um die Hälfte reduziert werden müßten, die Werte der Gesamtenergie pro Ion $8\,kT$ und $5\,kT$ bei Aggregation zu Paaren bzw. zu Mizellen betragen. Weiterhin ist sicher, daß der Ausdruck für die Coulomb'sche Arbeit bei der Mizellbildung überschätzt worden ist. Das hat seinen Grund darin, daß das Oberflächenpotential der Mizelle durch die Entstehung einer Ionenwolke um die letztere herum stark verringert wird. Schätzungen aus Versuchsergebnissen (siehe weiter unten, Abschnitt 5) ergeben die Größenordnung von $4\,kT$ für die Coulomb'sche Energie und einen Wert für die Gesamtenergie von $13\,kT$, wenn man statt der ursprünglichen Annahme von $34\,kT$ die Grenzflächenenergie nur als Hälfte dieses Wertes einsetzt. Wir können annehmen, daß die bei der Aggregation freiwerdende Energie für jedes Ion um ein vielfaches größer ist als kT und daß sie wahrscheinlich bei der Bildung sphärischer Mizellen größer ist als beim Entstehen von Paaren.

Nun ist die gesamte Wahrscheinlichkeit der Bildung verschiedener Aggregate abzuschätzen. Angenommen sei ein Volumen V mit ν Paraffinketten-Ionen, von denen jedes 16 C-Atome besitzt. Die a priori-wahrscheinliche Zahl der Aggregaten von m Ionen wird dann, wenn diese Zahl relativ klein ist und m viel kleiner ist als ν

$$\nu \cdot \left(\nu \cdot \frac{\delta_1}{V} \cdot P_1\right) \cdot \left(\nu \cdot \frac{\delta_2}{V} \cdot P_2\right) \ldots \nu \left(\frac{\delta m-1}{V} \cdot Pm-1\right),$$

worin δ_x das Volumen bedeutet, in welchem die „Kopfgruppe" des xten Ions sich befindet, und P_x den Bruchteil aller der möglichen Konfigurationen dieses Ions darstellt, die nach Festlegung des Ortes für die Kopfgruppe mit seinem Einbau in das Aggregat zu vereinbaren sind. Um die gesamte wahrscheinliche Zahl zu ergeben, muß dieser Ausdruck mit $(e^{\Delta E/kT})^m$ multipliziert werden, worin ΔE die Abnahme der potentiellen Energie bei dem in der Aggregation nächstfolgenden Ion darstellt.

Zunächst sei nun einmal der Fall betrachtet, bei dem die Ionen parallel zueinander, wie in einem Kristall, angeordnet sind (Meyer und van der Wyk). Es ist selbstverständlich, daß sie hinreichend genau parallel liegen müssen, um zu verhindern, daß sich Wassermoleküle zwischen sie eindrängen können. Die Werte von P sind dann konstant und liegen in der Größenordnung von 10^{-3}; die Werte von δ werden, wenn sich eine kreisförmige Scheibe bildet, proportional $\sqrt{(m-1)}$ sein. δ_1 liegt in der Größenordnung von 10 Å^3. Wird die Konzentration in Millimol pro Liter ausgedrückt und mit C bezeichnet, weiterhin V in Å^3 gemessen, dann wird

$$\nu/V = 6 \cdot 10^{-7} \times C.$$

Die gesamte wahrscheinliche Zahl der Aggregaten ist somit

$$\nu\,(6 \cdot 10^{-9} \cdot C)^{m-1} \cdot e^{\frac{m\Delta E}{kT}} \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cdot \ldots \sqrt{m-1}. \quad [1]$$

Damit dieser Ausdruck den Wert $10^{-2} \cdot \nu$ für $C = 1$ und $m = 2$ annimmt, das heißt, daß 1 Proz. der Ionen in einer m/1000 Lösung aggregiert sind, muß $\Delta E/kT$ den Wert 7,6 haben. Wir haben gesehen, daß dies ein möglicher Wert ist und daß Paarbildung bis zu einem bestimmten Grade zu erwarten ist. Da δ und ΔE nur langsam mit m ansteigen, ist es klar, daß bei nur vereinzelter Paarbildung die Bildung von Aggregationen aus 3, 4 usw. Ionen noch geringer sein wird und daß die Häufigkeit eines solchen Vorkommens kontinuierlich mit wachsendem m abnehmen muß. Nur bei einer Konzentration, die es einer großen Zahl von Ionen gestattet, sich zu aggregieren, wird es einer größeren Anzahl möglich sein, in umfangreicheren Aggregaten als in Paaren aufzutreten. Das ist der Schluß, zu dem Meyer und van der Wyk gekommen sind. Das Maximum in der Kurve der Größenhäufigkeit wird sehr flach sein und sich mit zunehmender Konzentration langsam zu den größeren Aggregationen hin verschieben. Wie wir gesehen haben, stimmt diese Schlußfolgerung nicht mit den Versuchsergebnissen überein.

Für die sphärische flüssige Mizelle ist die Wahrscheinlichkeit viel größer als für eine Aggregation der gleichen Anzahl von Ionen parallel zueinander. Zunächst einmal ist δ größer, zweitens ist P viel größer. Wenn die Position eines „Kopfes" in der Oberfläche der Kugel festgelegt ist, dann ist die Paraffinkette in der Lage, jede Konfiguration einzunehmen, die sie ganz inner-

halb der Kugel beläßt. Auf diese Weise sind etwa $^1/_3$ der insgesamt möglichen Konfigurationen zulässig (P = konst. = etwa $^1/_3$). δ kann durchweg als Konstante und als $1/m\,x$ Volumen der hydrophilen Schale angenommen werden. Wird die Dicke der letzteren mit 2 Å angesetzt, der Radius der inneren Kugel — bei einem Inhalt von 68 Ketten — zu 20 Å angenommen, so erhält man für δ den Wert 150 Å^3. Es gilt also für die wahrscheinliche Zahl dieser Mizellen:

$$\nu \cdot (3 \cdot 10^{-5} \times C)^{67} \cdot e^{\frac{68\,\Delta E}{kT}}. \qquad [2]$$

In einer m/1000 Lösung ist dies ein merklicher Bruchteil von ν, wenn ΔE gleich $10{,}4\,kT$ ist. Dieser Wert ist nicht viel größer als der, der notwendig ist, damit in der Lösung ein merklicher Anteil von Ionenpaaren auftritt und dieser höhere Wert ist auch ganz wahrscheinlich.

Der bedeutsame Unterschied zwischen unserer sphärischen flüssigen Mizelle und der „kristallinen" Anordnung liegt in dem viel größeren Wert, den P in der ersteren hat. Man könnte natürlich auch ein Paar annehmen, in dem jeder Kette größere Freiheit der Orientierung zugestanden wird, aber das würde eine geringere Reduktion der Grenzfläche bei der Aggregation und viel kleineres ΔE zur Folge haben. Kleinere Aggregate müssen infolgedessen entweder einen viel höheren Grad der Orientierung der Ketten zeigen, aus denen sie sich zusammensetzen, oder ihre Bildung muß eine viel geringere Senkung der potentiellen Energie ergeben. Das ist der Grund für die bevorzugte Entstehung von größeren Aggregaten.

Würde nun anderseits die Mizelle viel größer, als wir angenommen haben, dann würde die Verkleinerung der Grenzfläche nur sehr wenig weitergehen und entweder müßten einige von den „Haupt"-Gruppen vollkommen in das unpolare Innere eintauchen — ein Vorgang, dem sehr starke Kräfte entgegenstehen — und ΔE würde wieder abnehmen, oder die andere Folge wäre ein Abweichen von der sphärischen Form, so daß eine sphäroidische resultierte. Ein abgeplattetes Sphäroid, das sich mit hoher Exzentrizität der Form eines Plättchens nähert, fordert Rückkehr zu paralleler Anordnung der Ketten, wenn die maximale Dicke aufrechterhalten werden soll. P wird also mit zunehmender Exzentrizität abnehmen. Ein gestrecktes Sphäroid, das sich mit hoher Exzentrizität einer Stabform nähert, wird ebenfalls eine beschränktere Orientierung der Ketten (kleineres P) fordern als eine Kugel, wenn auch nicht so beschränkt wie in dem abgeplatteten Sphäroid.

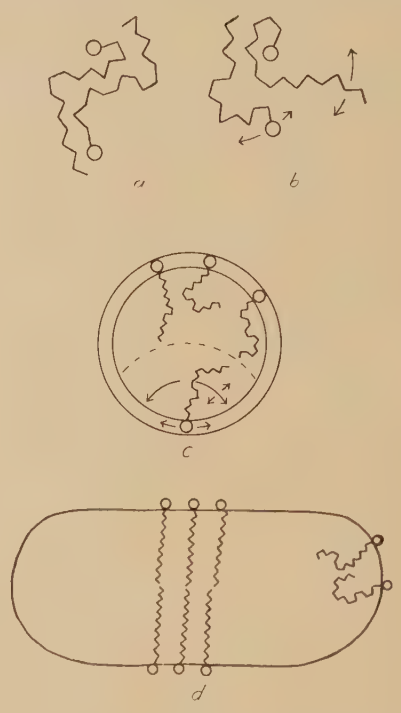


Fig. 3

Paar. Beschränkte Möglichkeit der Lagewahl und Orientierung (a) oder geringer Grenzflächenverkleinerung (b).

Sphärische Mizelle (c). Weniger beschränkte Lagewahl und weniger beschränkte Orientierungsmöglichkeit als bei (a). Größere Grenzflächenreduktion als bei (a) und (b).

Größere Mizelle. Nur wenig stärkere Grenzflächenreduktion als bei (c). Orientierungs- und Lagemöglichkeiten wieder stärker beschränkt.

So hat die sphärische flüssige Mizelle den Maximalwert von P und ΔE und ihre Bildung wird nicht nur vor der der kleineren, sondern auch vor der der größeren Aggregate bevorzugt sein. Das Auftreten eines ausgeprägten Maximums in der Kurve der Größenverteilung, das nur sehr geringe Abhängigkeit von der Konzentration oder der Natur der anderen anwesenden Ionen zeigt, läßt sich so erklären.

Wir haben gesehen, daß die Werte von ΔE, die zur Hervorbringung dieses Ergebnisses und zur Einleitung der Aggregation bei der Konzentration erforderlich sind, bei der sie auch bekanntermaßen eintritt, a priori durchaus wahrscheinlich sind.

Wir möchten nachdrücklich betonen, daß die Beweisführung dieses Abschnitts nicht als Argument zugunsten der Theorie der flüssigen Micelle

gedacht ist. Die Methoden der Schätzung von P und ΔE im speziellen sind viel zu roh, um der Argumentation irgend welche quantitative Bedeutung zu geben. Wir haben uns nur darauf beschränkt, Richtlinien zu geben, in welcher Weise die aus den Experimentalergebnissen gezogenen Schlüsse auszuwerten sind. Derjenige Beweis, den man noch am meisten als direkt bezeichnen kann, ist wohl der aus Diffusionsmessungen (19), welche zeigen, daß die durchschnittliche Größe einer Micelle nahezu unabhängig von der Ionenumgebung ist und einer Kugel entspricht, deren Radius ein wenig größer als die Länge einer vollkommen ausgereckten Kette ist.

Wir haben, aus Gründen der Einfachheit, eine sphärische Mizelle von besonderer Größe — von 20 Å innerem Radius, 68 Kettenionen enthaltend — behandelt. Es braucht wohl nicht hinzugefügt werden, daß wir nicht etwa annehmen, dle optimale Größe sei in der Tat so genau bestimmt. Es wird selbstverständlich eine beträchtliche „Spreizung" des Maximums in der Größen-Häufigkeitskurve existieren. Weiterhin ist der Einfluß der Konzentration des Paraffinkettensalzes und der anderen anwesenden Salze nicht vollkommen zu vernachlässigen; wir werden vielmehr im nächsten Abschnitt sehen, daß dieser in gewisser Hinsicht von bemerkenswerter Bedeutung ist. Trotzdem möchten wir betonen, daß die Variationen der Größe unbedeutend sind im Vergleich mit der Größe selbst und daß Unterschiede über ganze Größenordnungen hinweg, wie sie von Meyer und van der Wyk gefordert werden, sicherlich nicht gefunden werden.

Wenn wir die Tatsache als gegeben annehmen, daß P, δ und ΔE derartige Werte besitzen, daß die Bildung von großen Aggregationen begünstigt ist, muß doch bemerkt werden, daß gemäß Ausdruck [2] die Konzentration, bei welcher die Micellen in merklicher Menge aufzutreten beginnen, sehr empfindlich auf Änderungen von ΔE reagieren wird. Der Beitrag der Grenzflächenenergie zu ΔE muß proportional der Kettenlänge anwachsen; der Ausdruck für die Coulomb'schen Kräfte nimmt proportional ζ zu. Da der Radius der Micelle proportional der Kettenlänge ist und die Zahl der darin enthaltenen Ketten somit näherungsweise proportional dem Quadrat der Kettenlänge, wäre zu erwarten, daß ζ der Kettenlänge proportional geht. Ein experimenteller Beweis dafür steht noch aus. Immerhin zeigt der Versuch, daß jede Abnahme der Kette um 2 C-Atome eine Multiplikation der kritischen Konzentration mit einem Faktor von etwa 2,7 zur Folge hat. Dies ist eine natürliche Folge des Umstandes, daß der ganze Ausdruck ΔE der Kettenlänge proportional ist und es fordert, daß ΔE um $1 \cdot kT$ für jeweils 2 C-Atome zunimmt. Die Empfindlichkeit von ΔE gegen Änderungen des Coulomb-Ausdrucks erklärt gleichzeitig, warum eine Zugabe von anderen Elektrolyten die kritische Konzentration der Paraffinketten-Ionen stark erniedrigt (9).

5. Elektrochemie.

Eines der schwierigsten Probleme beim Studium der Kolloidelektrolyte liegt in der Trennung der Effekte, die auf „Ionenwolken" zurückzuführen sind, von denen, die durch die Assoziation entgegengesetzt geladener Ionen zustande kommen. Es nützt gar nichts, sich in ziemlich optimistischer Weise vorzuspiegeln, daß die ersteren dabei unwesentlich seien. Berechnungen der Teilchengröße usw. auf Grund von Messungen solcher Eigenschaften, die durch Coulomb'sche Kräfte beeinflußt werden, sind ganz wertlos, wenn keine Korrektur für die Einflüsse der Ionenwolken angebracht wird. Da die einzelnen Ladungen auf einem Kolloidteilchen durch Abstände voneinander getrennt sind, die ebenso groß sind, wie die zwischen den Ionen in einer einfachen Salzlösung (der durchschnittliche Abstand zwischen analogen Ionen in einer normalen Lösung eines einwertigen Elektrolyten beträgt etwa 11 Å), ist behauptet worden, daß die verschiedenen Wolkeneffekte auch nicht größer seien (23). Obwohl eine solche Anschauung in ihrer Einfachheit sehr bestechend erscheint, ist sie in der Tat vollkommen irrig.

Wir wollen zunächst einmal betrachten, was eine einfache Anwendung der Theorie von Debye-Hückel aussagt. Dabei zeigt sich, daß unter Zugrundelegung der Gleichungen der ersten Näherung, die keine Funktionen der Ionenradien enthalten, die Theorie zu absurden Schlüssen führt — eine Tatsache, die als Beweis für die Schwäche der Theorie angeführt worden ist (23). So schließt Mc Bain, daß sich die Micelle nicht wie „ein Ion, dessen starke Ladung in einem Punkt konzentriert ist", verhält; ein Schluß, mit dem der Autor der vorliegenden Arbeit durchaus einverstanden ist, der aber in keiner Weise die weitere Annahme rechtfertigt, daß die verschiedenen Effekte der Ionenwolken ebenso klein sein sollen, wie diejenigen, die bei einfachen einwertigen Ionen auftreten. Die Mizelle verhält sich wie ein Ion sehr hoher Ladung von ungewöhnlich großem Radius, und wir müssen, wenn die Debye-Hückel'schen Gleichungen ange-

wandt werden sollen, nur diejenigen wählen, in welchen der Einfluß des Radius berücksichtigt ist. So bekommen wir (24), wenn die Gegenionen einwertig sind, für den Hauptaktivitätskoeffizienten f den Ausdruck

$$-\log_e f = z \cdot \frac{\varepsilon^2}{2DkT} \cdot \frac{\varkappa}{1+\varkappa a},$$

worin z die Wertigkeit der Mizelle, a ihren Radius (genauer gesagt den Abstand des Zentrums eines Gegenions von dem der Mizelle bei größtmöglicher Annäherung), und $\varkappa$ den reziproken Wert der Dicke der Ionenwolke bedeuten.

Für eine Äquivalentkonzentration von 0,001 n, für $z = 25$, $a = 24$ Å und $1/\varkappa = 27$ Å erhalten wir

$$-\log_e f = 20 \cdot 3{,}54 \cdot \frac{1}{26{,}7\,(1+0{,}9)} = 1{,}40,\ f = 0{,}25.$$

Wird a vernachlässigt, so ergibt sich:

$$-\log_e f = 20 \cdot 3{,}54 \cdot \frac{1}{26{,}7} = 2{,}65,\ f = 0{,}07.$$

Dagegen erhält man für ein 1—1wertiges Salz bei der Konzentration von n/1000

$$-\log_e f = 0{,}037,\ f = 0{,}96.$$

Wir sehen, daß die Einführung der Korrektur für den Radius einen sehr großen Unterschied mit sich bringt, der bei höheren Konzentrationen noch stärker ausgeprägt wäre. Der so berechnete Aktivitätskoeffizient ist jedoch noch viel kleiner als der für einen 1—1wertigen Elektrolyten.

Für die Ionenbeweglichkeit ist noch keine allgemeine Formel abgeleitet worden, doch konnte gezeigt werden (24), daß für ein großes Ion (Mizelle) der endosmotische Effekt allein eine Reduktion des ursprünglichen Wertes auf $\frac{1}{1+\varkappa a}$ verursacht. Das bedeutet, daß in dem betrachteten Falle die Beweglichkeit um 48 Proz. verringert werden würde, während diese Verminderung bei einem kleinen einwertigen Ion nur 3 oder 4 Proz. betragen würde. Es ist interessant, daß die relative Herabminderung der Beweglichkeit um so größer ist, je größer das Ion ist.

Um uns ein Bild machen zu können, wie diese großen Effekte zustande kommen, wollen wir die Verteilung der Ionen einmal um ein einwertiges Ion und zum anderen um eine sphärische Mizelle betrachten. Wir wollen zunächst einmal annehmen, daß die Lösung außer der einen betrachteten Mizelle lediglich einwertige Ionen enthält. Diese mögen effektive Radien von 1 Å besitzen (d. h.: Der Abstand der Zentren beträgt bei dichtester Annäherung 2 Å), die Mizelle dagegen einen Radius von 22 Å, so daß der geringste Abstand der Zentren von Mizelle und Ion 24 Å beträgt. Die Ladung der Mizelle betrage 25 Einheiten. Obwohl die Paraffinkettensalzmizellen dieser Größe etwa 68 C_{16}-Ionen enthalten, wollen wir doch diesen kleineren Ladungswert annehmen, weil wir glauben, daß eine Anzahl dieser Ladungen durch direkte Anlagerung von Gegenionen abgesättigt werden wird. Die freien Ladungen auf der Mizelle werden dann einen mittleren Abstand von 16 Å haben. Die Verteilung der Ionen um eine einzelne Ladung auf der Mizelle läßt sich höchst einfach als Kombination zweier Verteilungen ansehen — einmal die um die Mizelle als Ganzes und dann die Verteilung um eine einzelne freie Ladung. Für die Berechnung der ersteren kann man eine gleichmäßige Verteilung der Ladung auf der Mizelle annehmen. Nun wirkt eine symmetrisch kugelförmig verteilte Ladung auf solche außerhalb der Kugel befindliche, als ob sie im Zentrum punktförmig konzentriert wäre. Es sollen also nur 24 Ladungen so betrachtet werden, als ob sie vom Mittelpunkt aus wirkten; die eine übrigbleibende soll getrennt behandelt werden. Hier wollen wir bei unseren Überlegungen weiter annehmen, daß die Dielektrizitätskonstante des Mizelleninneren keine Rolle spiele, wir werden sie also der des Wassers außerhalb gleichsetzen.

In einer unendlich verdünnten Lösung werden die Wolke um eine Mizelle oder Ion zu dem Potential in einem gewissen Abstand vom Zentrum des betrachteten Teilchens nichts beitragen. Dieses Potential wird allein auf die Ladung des Zentralteilchens zurückgeführt werden. Im Abstand r vom Mittelpunkt eines freien einwertigen Ions erhalten wir daher das Potential

$$\psi_r = \frac{\varepsilon}{D \cdot r}. \qquad [3]$$

Für einen Abstand r vom Zentrum der Mizelle aus, der durch den Mittelpunkt der ausgewählten Ladung geht, erhalten wir für das Potential, das die einzelne Ladung liefert

$$\psi_r' = \frac{\varepsilon}{D \cdot (r-22)} \qquad [4]$$

und für das Potential, welches die übrigen 24 Ladungen insgesamt ergeben

$$\psi'' = \frac{24\,\varepsilon}{D \cdot r}. \qquad [5]$$

Nach der Boltzmann'schen Gleichung ist in einem solchen Fall die Konzentration entgegengesetzt geladener einwertiger Ionen im Abstande r

$$c = \bar{c} \cdot e^{\frac{\varepsilon \cdot \psi_r}{kT}} = \bar{c} \cdot e^{B_r}, \qquad [6]$$

worin $\bar{c}$ die mittlere Konzentration in der Lösung, d. h. bei r gleich ∞, bedeutet. Die Bedeutung von ψ_r in der Gleichung [6] ist dieselbe wie in der Gleichung [3] oder die Summe aus ψ_r' und ψ_r'' in den Gleichungen [4] und [5] nur für unendlich kleines c. Für Wasser von 25° C, $\frac{\varepsilon^2}{DkT} = 7{,}1$ Å wird B, definiert nach Gleichung [6], infolgedessen an der Oberfläche eines einwertigen Ions (r ist 2) den Wert 3,55 annehmen, dagegen an der Oberfläche jeder Ladung auf der Mizelle (genauer in dem Abstand bei dichtester Annäherung eines anderen Ions, $r = 24$ Å) den Wert $3{,}55 + 7{,}1 = 10{,}65$ aufweisen. Wir sehen also, daß die Konzentration entgegengesetzt geladener Ionen in der Nähe der Mizelle viel größer sein muß als in der Nähe eines Ions, wenn sich das herausgegriffene Ion und die Mizelle in der gleichen, an Ionen unendlich verarmten Lösung befinden.

Nunmehr sei einmal die Wirkung einer Konzentrationserhöhung des Mediums betrachtet, bei welcher um das Ion und die Mizelle eine merkliche Ladungsdichte auftritt und somit ψ und die Ladungsverteilung beeinflußt wird. Die Änderung der oben erwähnten Größe B macht sich dann dadurch bemerkbar, daß an der Oberfläche der Mizelle ein größerer Ladungseffekt auftritt, als auf dem Ion. Noch wesentlicher ist weiter, daß B in viel größeren Abständen von der Mizelle hohe Werte aufweist und sich daher bei einer Mizelle die Beeinflussung der Ladungsverteilung über ein viel größeres Flüssigkeitsvolumen erstreckt als beim Einzel-Ion.

Fig. 4

In Fig. 4 sind in schematischer Weise die Spuren der Flächen skizziert, in denen in unserem Beispiel B die Werte: 7, 5, 3, 2 und 1 annimmt, und zwar bei a) für ein einzelnes Ion, bei b) für die Mizelle mit 24 Ladungen als einheitliches Ganzes und bei c) für dieselbe unter Berücksichtigung der einzelnen Ladungen. Diese Schnitte entsprechen unendlicher Verdünnung. Mit zunehmender Konzentration erhält die Wolke eine steigende Ladungsdichte und das Potential nimmt daher steiler ab.

Bei unendlicher Verdünnung beträgt das Volumen innerhalb der $B = 2$-Schale $1{,}5 \cdot 10^2$ für das Einzel-Ion und $2{,}5 \cdot 10^6$ Å^3 für die Mizelle. Wenn diese Größenverhältnisse in einer n/100 Lösung eines ein-einwertigen Elektrolyten die gleichen bleiben, würde die Ladung auf der Wolke innerhalb der Kugeloberfläche für das einzelne Ion $> 0{,}006$ sein (aber kleiner als 0,03, da B nicht größer sein kann als 3,55), da die Konzentration an Ionen mit entgegengesetzter Ladung gleich $e^B \times n/100$ und die an Ionen mit gleicher Ladung $e^{-B} \times$ n/100 beträgt. Für die Mizelle würde sie > 11 sein; so würde das Verhältnis der Ladung der Wolke zur Ladung des zentralen Teilchens für die Mizelle viel größer sein. Es muß also um die Mizelle eine viel stärkere Zusammenziehung dieser Konturen stattfinden.

Dieser Umstand ist es, der den Einfluß der weiten Trennung der einzelnen Ladungen auf der Mizelle mehr als kompensiert und außerdem verursacht, daß die Wolkeneffekte viel stärker sind als bei einem ein-einwertigen Elektrolyten. Er bringt außerdem gleichzeitig eine Korrektur der Debye-Hückel-Theorie, die für den Fall der Mizelle nötig ist, da ja in der Theorie die Annahme gemacht wird, daß der Teil der Atmosphäre, in welchem B nicht $\ll 1$ ist, nur zu einem ganz geringen Teil zu dem Gesamteffekt der Wolke beiträgt. Wir sehen nun, daß bei einer Mizelle mit hoher Ladung ein beträchtlicher Teil der Ladung in dem Gebiet liegt, in welchem B größer ist als 1. Levine (32) hat kürzlich dieses Problem im einzelnen mathematisch untersucht und ist zu dem Schluß gekommen, daß für eine ein-einwertigen Umgebung die Debye-Hückel'sche Lösung für das Potential ψ_r annähernd korrekt bleibt; der Irrtum wird in Richtung der von der einfachen Theorie als zu klein vorhergesagten Effekte der Atmosphäre liegen.

In einer Lösung, die nur Paraffinkettensalze allein enthält, werden die umgebenden Ionen, die das gleiche Vorzeichen wie die Mizelle haben, hochwertig sein. Der Einfluß dieser Tatsache würde in der Debye-Hückel-Theorie durch

den Ausdruck der Ionenstärke berücksichtigt. In dem Falle, den wir betrachten, würde die Ionenstärke gleich $\frac{1+25}{2}$, also = 13 mal so groß sein, wie die eines ein-einwertigen Elektrolyten von gleicher Äquivalentkonzentration. $\varkappa$ wird infolgedessen $\sqrt{13}$mal so groß sein. Aus einigen Berechnungen, die der Verfasser selbst (24) über die Verteilung der Ladungen nach der graphischen Methode von Müller für einen ähnlichen Fall anstellte, konnte geschlossen werden, daß die Voraussagen, die die Theorie von Debye-Hückel über die Atmosphäreneffekte macht, nunmehr zu groß sind. Ob diese Schlußfolgerung nun im allgemeinen gilt oder nicht, fest steht jedenfalls, daß der Austausch von einwertigen Ionen mit gleichen Ladungsvorzeichen, wie die Mizelle, gegen mehrwertige eine viel geringere Zunahme von Atmosphäreneffekten zur Folge haben wird, als nach der Theorie zu erwarten wäre. Das ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß der Hauptteil der Atmosphäreneffekte in dem Gebiet entsteht, wo B beträchtlich größer ist als 1. Die Ladungsdichte in der Atmosphäre ist proportional $e^{z\,B} - e^{-z'B}$, worin z und z' die Zahlwerte der Ionen mit ungleichem und gleichem Vorzeichen wie die Micelle bedeuten. Wenn B beträchtlich größer ist als 1, wird der zweite Ausdruck in jedem Falle sehr klein und der Wert von z' hat im Vergleich mit z infolgedessen wenig Bedeutung. Nur für Fälle, in denen B viel kleiner ist als 1, kann der Einfluß ähnlicher Änderungen von z und z' der gleiche sein. Die Wirkung einer Änderung von z (der Wertigkeit des Gegenions) auf den Einfluß der Atmosphäre eines Kolloidteilchens ist wahrscheinlich größer, als die Theorie von Debye-Hückel voraussagt. Diese Schlußfolgerungen stehen durchaus im Einklang mit der bekannten extremen Empfindlichkeit der Kolloide gegen die Wertigkeit von Ionen mit entgegengesetzter Ladung und der relativen Unempfindlichkeit gegen solche mit gleichem Vorzeichen.

Wir wollen nun die Beweglichkeiten der Ionen in einem typischen Falle betrachten (25). In Fig. 5 sind diese gegen die Quadratwurzel der Konzentration C (in Grammäquivalent pro Liter) für Cetylpyridiniumbromid bei 35° C aufgetragen. λ_p ist die Leitfähigkeit (in Einheiten der Äquivalentleitfähigkeit, $Ohm^{-1}\,cm^2\,[gm/Äquiv.]^{-1}$) des Cetylpyridiniums, λ_g die des Bromids und λ, die Summe beider, stellt die gewöhnliche Äquivalentleitfähigkeit dar. Für $C < 0{,}0008$ sind die Werte so, wie man sie für einen vollkommen dis-

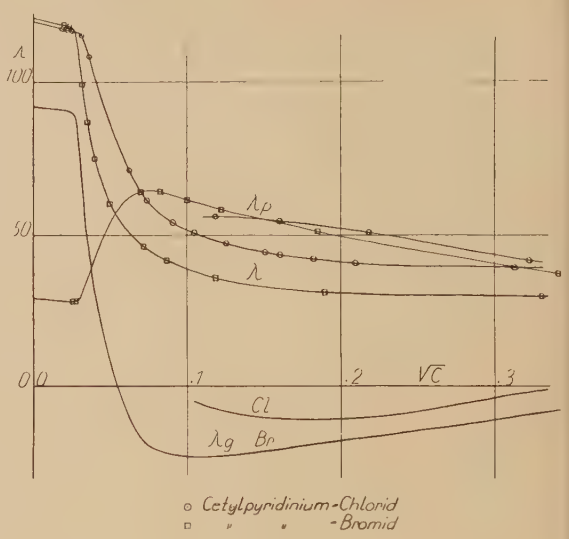


Fig. 5

soziierten ein-einwertigen Elektrolyten erwarten kann. Bei der „kritischen Konzentration" (etwa 0,0008) beginnt λ sehr rasch abzunehmen. λ_p dagegen nimmt zu und erreicht Werte, die über denen bei unendlicher Verdünnung liegen. Einen direkteren Beweis für die Aggregation der Paraffinketten-Ionen, als er durch diese Tatsache geliefert wird, könnte es kaum geben. Wie ist aber nun die damit verknüpfte Abnahme von λ_g — in diesem Falle bis zu stark negativen Werten — zu erklären? λ_g stellt natürlich ein Maß der mittleren Beweglichkeit der Brom-Ionen dar, und wenn negative Werte auftreten, so liegt der Schluß nahe, daß sie durch die Mizellen schneller oder in größerer Zahl in entgegengesetzter Richtung mitgeführt werden, als sie unter dem Einfluß des Feldes wandern. Es fragt sich nun, in welchem Ausmaß die mit der Mizelle wandernden Br-Ionen gebunden sind. Muß angenommen werden, daß es sich um eine ziemlich starke Assoziation von entgegengesetzt geladenen Ionen an der Oberfläche der Micelle handelt, etwa um Bromid-Ionen, die ihre freie Beweglichkeit eingebüßt haben? Oder ist es möglich, daß die innersten, jedoch kinetisch noch freien Bromidionen der Ionenwolke sich entgegengesetzt bewegen, mitgerissen durch die mitgeführte Lösungsmittelschicht (endosmotischer Effekt) oder sind sie — infolge der endlichen Relaxationszeit der Wolke — gezwungen, der Mizelle zu folgen („Relaxationseffekt")? Fragen dieser Art können, wie wohl schon aus der allgemeinen Diskussion weiter vorn hervorgegangen ist, auf Grund lediglich von Beweglichkeitsmessungen und für ein einziges

Salz zur Zeit noch nicht definitiv beantwortet werden.

Versuche, auf experimentellem Wege eine Antwort auf diese Fragen zu finden — wie etwa durch Beobachtung des Einflusses von sehr starken Feldern [Wien-Effekt] (14) oder hohen Frequenzen (15), haben sich nur teilweise als erfolgreich erwiesen. Bei genügend hohen Frequenzen fällt der „Relaxationseffekt" weg, der „endosmotische Effekt" jedoch bleibt. Zudem lassen sich entsprechend hohe Frequenzen nur erreichen, indem andere Komplikationen eingeführt werden. Obwohl also diese Messungen eindeutig beweisen, daß die auf die Wolken zurückzuführenden Effekte bei Kolloiden sehr viel stärker sind als bei einfachen Elektrolyten, bleibt es immer noch ungewiß, ob nicht außerdem noch beträchtliche Assoziationseffekte auftreten. Wir können aus experimentellen Gründen den Sättigungseffekt sehr starker Felder nicht erreichen und selbst, wenn wir es könnten, würden nicht nur beide Wolkeneffekte verschwunden sein, sondern es würde auch, infolge der verringerten Konzentration an Gegenionen in der Atmosphäre, die Assoziation geschwächt und die ganze Mizelle vielleicht infolgedessen in ihre Bestandteile aufgelöst sein. Das einzige, was wir beobachten könnten, war, daß die Wolkeneffekte sehr viel größer sind als in gewöhnlichen Elektrolyten.

Beweglichkeitsdaten aus neueren Messungen (26) an anderen Cetylpyridiniumsalzen führen ganz eindeutig zu dem Schluß, daß zumindest einige von den Gegenionen sehr fest haften müssen. Bei Cetylpyridiniumchlorid folgt λ_p ziemlich genau der gleichen Kurve wie beim Bromid. λ_g dagegen liegt oberhalb der kritischen Konzentration immer beträchtlich höher als beim Bromid (Fig. 5). Bromid- und Chlorid-Ionen haben bei unendlicher Verdünnung nahezu gleiche Beweglichkeiten und infolgedessen die gleichen effektiven Radien in Lösung. Wenn zwischen den Cetylpyridinium- und den Gegenionen keine besonderen Kräfte von kleiner Reichweite wirken, muß die Verteilung der Ionen in den beiden Salzen die gleiche sein, wie auch bei den Mizellen. Die Werte der λ können daher nicht wesentlich verschieden sein. Das führt uns zu dem Schluß, daß in diesem Fall besondere Nahkräfte eine Rolle spielen und daß weiterhin λ_g im Bromid nur deshalb niedriger sein kann, weil beim Bromid mehr Gegenionen an der Mizelle haften als beim Chlorid. In gleicher Weise finden wir, daß λ_g beim Jodid noch niedrigere Werte hat als beim Bromid, weshalb Jodidionen zu einem noch größeren Betrage fest anhaften müssen.

Einen Beweis für das feste Haften einiger Jodid-Ionen liefert noch eine ganz andersartige Beobachtung. Cetylpyridinium-Jodid löst sich in Wasser mit deutlich gelber Farbe. Da nun keines der beteiligten Ionen in anderer Koppelung Licht im sichtbaren Teil des Spektrums absorbiert (Cetylpyridiniumbromid, wie auch das Chlorid sind ebenso farblos wie einfache Jodide), muß die gelbe Farbe auf die Assoziation der beiden zurückzuführen sein und nur eine sehr feste Assoziation könnte die dazu notwendige Störung der Elektronenstruktur hervorbringen, ganz gleichgültig, wie nun diese Störung im einzelnen aussieht. Es ist bezeichnend, daß dieses Salz in Lösungsmitteln mit nur schwacher ionisierender Kraft — also beispielsweise in Benzol, Chloroform und trockenem Azeton — intensiv gelbe Lösungen ergibt. In Azeton—Wasser- oder Alkohol—Wasser-Gemischen ist das Salz ganz farblos. Das stimmt durchaus damit überein, daß diese letzterwähnten Lösungsmittel stark ionisierend wirken, aber bessere Lösungsmittel für die Paraffinkette darstellen als das Wasser selbst und so die Salze in der dissoziierten Form ohne Aggregation zu Mizellen auflösen.

Der Anteil θ der Gegenionen, welcher nicht an den Mizellen haftet, ist mit den Beweglichkeiten verknüpft durch die Gleichung

$$\theta = \frac{\lambda}{\lambda_p + \chi l_g},$$

worin l_g die mittlere Beweglichkeit der freien Gegenionen und χ einen Faktor darstellt, der von gewissen Streuungen der Micell-Zusammensetzung um einen mittleren Wert herrührt. χ wird nur wenig größer sein als 1. l_g, was selbstverständlich gemessen werden kann und sich auch aus Erweiterungen der Debye-Hückelschen Theorie noch nicht zufriedenstellend abschätzen läßt, wird sicherlich wesentlich kleiner sein, als l_g^0, der Wert bei unendlicher Verdünnung. Der Ausdruck

$$\theta = \frac{\lambda}{\lambda_p + l_g^0}$$

wird infolgedessen die untere Grenze der möglichen Werte für θ ergeben.

Zwei andere Wege führen noch zu einer Schätzung des Wertes von θ. Potentiometrische Messungen der Aktivität der Gegenionen ergeben, wenn man sie durch die Gesamtkonzentration teilt, Werte für θ, die mit einem unbekannten Aktivitätskoeffizienten multipliziert sind, welcher wahrscheinlich kleiner als 1 ist. Da jedoch bei derartigen Messungen, bei denen der

als Brückenlösung verwandte Elektrolyt an ein sehr inhomogenes Medium angrenzt, das Diffusionsmaterial nicht genügend beseitigt werden kann, wird die Schätzung des Wertes von θ selbst bei Annahme eines Minimalwertes nur eine Näherung darstellen. Endlich werden bei höheren Konzentrationen nur die freien Gegenionen einen wesentlichen Beitrag zu dem osmotischen Effekt leisten und infolgedessen auch die osmotischen Messungen Werte für θ ergeben, die mit einem unbekannten Koeffizienten multipliziert sind. Dieser ist kleiner als 1 und für θ wird infolgedessen wiederum ein unterer Grenzwert erhalten.

Von Lottermoser und Mitarbeitern (10) sind elektrometrische Messungen an Silberdodecylsulfat und Alkylpyridiniumchloriden durchgeführt worden; Paraffin-α-sulfonsäuren sind von Mc Bain und Betz (27) untersucht worden, die auch Gefrierpunktsuntersuchungen angestellt haben (28). In der Tabelle I sind Minimalwerte für θ angeführt, die aus der eben erwähnten Arbeit und aus den oben geschilderten Beweglichkeitsmessungen (25) errechnet worden sind. Sie stellen Durchschnittswerte aus dem ausgedehnten Gebiet höherer Konzentrationen dar, wo sie nur geringe Veränderungen zeigen.

Tabelle I. Untere Grenze des Anteils an freien Gegenionen.

Anzahl der C-Atome in der Kette	Ionengruppe	Fp.	EMK.	Beweglichkeit
16	Pyridiniumchlorid	—	0,29 (60°)	0,30 (35°)
16	Pyridiniumbromid	—	—	0,22 (35°)
16	Trimethylammoniumbromid	—	—	0,22 (35°)
12	Trimethylammoniumbromid	—	—	0,44 (40°)
12	Pyridiniumchlorid	—	0,35 (40°)	—
12	Pyridiniumchlorid	—	0,42 (60°)	—
12	Silbersulfatester	—	0,27 (40°)	0,34 (40°)
11	Sulfonsäure	0,32	0,56 (25°)	—
12	Sulfonsäure	0,30	0,48 (25°)	—
14	Sulfonsäure	—	0,43 (25°)	—
16	Sulfonsäure	—	—	0,32 (50°)

In Anbetracht der folgenden Tatsachen, die sich beim Betrachten der Tabelle I ergeben, nämlich: daß die Minimalwerte von θ mit steigender Temperatur zunehmen, daß sie weiterhin für Chloride größer sind als für Bromide und für Trimethylammonium- und Pyridinsalze die gleichen sind, ist es möglich, Vergleiche anzustellen zwischen den Methoden, bei welchen dies nicht direkt in Erscheinung tritt. Aus diesem Vergleich geht hervor, daß im allgemeinen die Schätzungen aus Gefrierpunktserniedrigungen kleinere Werte liefern, als man erhält, wenn man von potentiometrischen Messungen ausgeht, die nun ihrerseits wieder niedere Werte liefern als Schätzungen von der Beweglichkeit her. Eine Ausnahme bilden die Sulfonsäuren, bei welchen die Beweglichkeitsmethode ein niederes Resultat gibt als die EMK.-Methode.

Man kann also annehmen, daß zum mindesten ein Drittel bis einhalb der Gegenionen kinetisch von den Mizellen getrennt sind. Dieser Anteil schwankt natürlich mit der Natur der Ionenkopfgruppe und dem Gegenion. Bei längerkettigen Salzen mit ihren größeren Mizellen ist er sicher kleiner. Wir wollen nun kurz die Größe der Beweglichkeit der Mizelle in einem typischen Falle betrachten. In den Cetylpyridinium-Halogenverbindungen wird ein Maximalwert von λ_p von etwa 60 bei ca. n/100 Lösung erreicht. Dies ist etwa um das Zehnfache größer als die kritische Konzentration. Aus theoretischen Betrachtungen geht hervor, daß die Konzentration einfacher Paraffinkettenionen oberhalb der kritischen Konzentrationen (29) abnehmen müssen, eine Schlußfolgerung, die auch durch experimentelle Ergebnisse gestützt werden konnte (9, 30). Es ist infolgedessen ziemlich sicher, daß bei dem zehnfachen Wert der kritischen Konzentration nur ein sehr kleiner Bruchteil der Paraffinkettenionen nicht aggregiert ist. Wir können also λ_p als die Beweglichkeit der Mizelle selbst einsetzen. Für eine Mizelle mit 68 Paraffinketten-Ionen und einem effektiven Radius von 22 Å müßte die Beweglichkeit nach dem Gesetz von Stokes — ohne Berücksichtigung der Atmosphären-Effekte und unter der Annahme, daß keine Gegenionen anhaften — etwa 350 betragen! Wenn $^2/_3$ der Gegenionen festhaften, verringert sich dieser Wert selbstverständlich, und zwar auf $^1/_3 = 117$. Bei einer Äquivalent-Elektrolytkonzentration von n/300 würde in der Lösung eines ein-einwertigen Elektrolyten nach Debye-Hückel der Wert von $\frac{1}{\varkappa} = 56$ Å werden.

$\frac{1}{1+\varkappa a}$, der Faktor, mit dem die Stokes'sche Beweglichkeit multipliziert werden muß, um den „endosmotischen" Effekt der Wolke zu berücksichtigen, würde dann den Zahlenwert 0,72 haben, entsprechend einer Beweglichkeit von 85. Wir haben aber nun gesehen, daß der Atmosphären-Effekt in der reinen Lösung tatsächlich größer sein wird als dieser Wert. (Ja, noch mehr: der „Relaxations-Effekt", der sich nicht aus theoretischen Betrachtungen ableiten läßt, muß auch noch in Betracht gezogen werden, und die Messungen von Schmidt und Larsen zeigen, daß er in der Größenordnung von 20 Proz. der Gesamtleitfähigkeit liegen muß.) Es liegt also nichts Unwahrscheinliches in dem Umstand, daß die Beweglichkeit nach Stokes auf einen so niedrigen Wert wie 60 reduziert wird. Man muß also scheinbar annehmen, daß die freie Ladung auf der Mizelle mehr als ein Drittel der Gesamtladung beträgt (d. h., daß weniger als zwei Drittel der Gegenionen festhaften).

Der Radius der Mizelle, den man aus Diffusionsmessungen erhält, beträgt bei Gegenwart eines Überschusses von einfachem Salz 26—27 Å. Obwohl dieser Wert über einen weiten Konzentrationsbereich und für verschiedene Gegenionen praktisch konstant ist, haben wir doch aus den im folgenden dargelegten Gründen für das Paraffinketten-Salz ohne ein weiteres einfaches Salz einen kleineren Wert angenommen: Wir haben gesehen, daß bei den Cetylpyridinium-Halogenverbindungen der Anteil der an der Mizelle haftenden Gegenionen in der Reihenfolge $J > Br > Cl$ abnehmen muß. Trotzdem ist die Beweglichkeit der Mizelle bei allen diesen Salzen fast die gleiche, auch beim Azetat, bei welchem man annehmen kann, daß der Anteil der anhaftenden Gegenionen noch kleiner ist als beim Chlorid (26). Diese Tatsachen lassen sich nur unter der Annahme miteinander in Einklang bringen, daß die Mizellengröße in der gleichen Reihenfolge abnimmt. Diese Größenänderung braucht nicht groß zu sein, da die Beweglichkeit nach Stokes proportional dem Quadrat des Radius ist. Sie muß kleiner gemacht werden durch die Anwesenheit eines Überschusses an einfachem Elektrolyten. Die einfachste Annahme ist die, daß weitere Neutralisation der Mizelle, die durch den Zusatz von einfachem Salz herbeigeführt wird, ein Anwachsen derselben zu einer konstanteren Größe erlaubt, unabhängig von ihrer Ausgangsgröße in der reinen Lösung. In Abschnitt 4 haben wir gesehen, daß das Gleichgewicht Mizelle/Ion sehr empfindlich auf Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkung im Ausdruck ΔE reagiert; sicherlich wird die Leichtigkeit, mit welcher Gegenionen an der Mizelle haften können, diesen Ausdruck beeinflussen. Es ist in diesem Zusammenhange von außerordentlicher Wichtigkeit, daß die Mizellengröße und der Anteil anhaftender Gegenionen in der Weise variieren, daß die Beweglichkeit der Mizelle annähernd unverändert bleibt. Das bedeutet, daß das ζ-Potential der Mizelle sich bei einer Änderung der Gegenionen selbst nicht ändert; das gilt selbstverständlich nicht für eine Änderung der Konzentration. Nun bestimmt das ζ-Potential den elektrostatischen Faktor in ΔE und es würde deshalb so aussehen, als ob bei wechselnder Größe der Mizelle ΔE den gleichen Wert behält. Wenn wir nun den Ausdruck für die Relaxation vernachlässigen und die Gleichung $\text{Beweglichkeit} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta}$ bevorzugen vor derjenigen, die den numerischen Faktor 4 hat [da diese besser bei größeren Teilchen oder bei höheren Konzentrationen Verwendung findet (31)], können wir feststellen, daß der elektrostatische Ausdruck entsprechend einer Beweglichkeit von 60 bei 35° den Wert 3,8 kT besitzt.

Wird das einwertige Gegenion durch ein zweiwertiges ersetzt [z. B. Sulfat und Oxalat in den Cetylpyridiniumreihen; Zink und Kupfer an Stelle von Silber beim Dodecylsulfat (26)], dann bleibt die Mizellenbeweglichkeit nicht länger unverändert, sondern reduziert sich annähernd auf die Hälfte. Des weiteren hängt die Beweglichkeit von der Kettenlänge und der Natur der Kopfgruppe ab. So ist sie kleiner in Dodecylpyridiniumsalzen als bei Cetyl-(C_{16})Salzen und wiederum kleiner in den ersteren als in Silberdodecylsulfat.

Das Anhaften der Gegenionen an der Mizelle scheint mehr von spezifischen Faktoren als von der Wertigkeit abzuhängen. So verursacht beispielsweise der Ersatz des Bromids durch Sulfat in den Cetylpyridiniumreihen eine Abnahme der Anionen-Überführungszahl, während durch Austausch des Silbers gegen Kupfer im Dodecylsulfat eine große Zunahme der Kationen-Überführungszahl hervorgerufen wird, eine Tatsache, die die Annahme nahelegen würde, daß zweiwertige Ionen in größerer Menge festgehalten werden, würde nicht die erstere Beobachtung dem widersprechen. Es macht somit den Eindruck, als ob die Sulfationen weniger leicht festgehalten werden trotz ihrer höheren Wertigkeit und daß weiterhin die Mizelle beim Sulfat kleiner ist. Oxalat nimmt eine Zwischenstellung bei diesem

Vergleich ein. Diese spezifischen Effekte, bei welchen die Natur des Gegenions wichtiger ist als seine Wertigkeit, würden ganz unverständlich bleiben, wenn es keine festhaftenden Gegenionen gäbe. Denn wenn sich die Gegenionen nur in der Atmosphäre der Mizelle finden würden, dann würden die Eigenschaften des Salzes fast ausschließlich durch deren Beweglichkeit und Wertigkeit bestimmt werden.

Bei der n/100 Lösung von Cetylpyridiniumsalzen, deren elektrochemische Konzentration etwa n/300 ist, haben wir gesehen, daß $\varepsilon\zeta$ gleich 3,8 kT und somit die Konzentration der Gegenionen an der Mizelloberfläche etwa gleich n/300 $\cdot e^{3{,}8} = 0{,}22$ n ist. Die Ionenassoziation in einer 0,2 n Lösung eines einfachen ein-einwertigen Elektrolyten ist sehr gering. Gesteigerte Assoziation an der Mizelloberfläche muß infolgedessen auf die Wirkung anderer Faktoren zurückzuführen sein als auf ein Anwachsen der lokalen Konzentration. Sie ist höchstwahrscheinlich durch die unpolare Natur des Mizellinneren verursacht worden. Wir können uns nicht vorstellen, daß an der Oberfläche ein ideal scharfer Übergang vom Paraffin innerhalb zum Wasser außerhalb vorliegen soll. Es muß ein Gebiet geben, in welchem das Lösungsmittel für irgendwelche anwesende Ionen in Wirklichkeit ein Paraffin—Wasser-Gemisch darstellt; die entgegengesetztgeladenen Ionen werden sich in diesem Gebiete stärker assoziieren als in Wasser allein. Je löslicher die entstehenden Ionenpaare in organischen Lösungsmitteln sind, desto mehr sollten wir Assoziation zu erwarten haben. Das steht ganz im Einklang mit den Schlußfolgerungen, zu denen wir im Hinblick auf die relativen assoziierten Mengen gekommen sind. So verläuft die Löslichkeit der Cetylpyridinium-Halogenverbindungen in organischen Lösungsmitteln in der Reihenfolge $J > Br > Cl$, und die Assoziation in den wässerigen Lösungen verläuft genau so. Weiterhin ist das Sulfat, von welchen festgestellt wurde, daß es wenig assoziiert ist, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Es würde korrekter sein, davon zu sprechen, daß die Gegenionen als Ionenpaare in der Außenschicht der Mizelle „gelöst" seien, als von ihrem „Anhaften" auf der Oberfläche.

6. Ionenmizelle, Neutralkolloid und Leitfähigkeitsanomalien in konzentrierten Lösungen.

Es ist zu hoffen, daß die Anschauungen des Verfassers von der elektrischen Natur der Mizelle nunmehr klar sind. Es muß in der Tat ein beträchtlicher Anteil an Gegenionen in die Mizelle eingebaut sein. Die Ladung auf der Mizelle wird zwar hoch sein, aber nicht der vollen Anzahl der in ihr enthaltenen Paraffinkettenionen entsprechen. Diese Beschreibung liegt zwischen den beiden Extremen, die Mc Bain (33) vorgeschlagen hat, der „Ionenmizelle" und dem „Neutralkolloid", deren erstere ihre volle Ladung trägt, während das letztere nahezu ohne Ladung ist. Infolge der Schwierigkeit, die Ausdehnung der sehr starken Atmosphäreneffekte auf die verschiedenen Eigenschaften der Lösung richtig zu schätzen, ist es nicht möglich, einen Überblick über den an der Mizelle haftenden Anteil der Gegenionen zu gewinnen. Anderseits wissen wir, daß dieses Festhaften tatsächlich stattfindet, denn es ändert sich ja mit der Natur der beteiligten Ionen.

Die Idee der unabhängig auftretenden „Ionenmizelle" und des „neutralen Kolloids" geht auf Mc Bain zurück, der mit ihrer Hilfe die Widersprüche zwischen Leitfähigkeits-, Überführungszahl- und osmotischen Messungen beseitigen wollte, die sich ergaben, wenn der Einfluß der Ionenwolken nicht berücksichtigt wurde. Unsere jetzige Anschauung von den Atmosphäreneffekten macht die Annahme einer unabhängigen Existenz unnötig.

Dagegen hat Lottermoser (10) diese Anschauung in einer etwas abgewandelten Form neu gebracht. Er tut dies, um die Leitfähigkeitsanomalien konzentrierter Lösungen zu erklären: nämlich die Tatsache, daß in diesen Lösungen die Äquivalentleitfähigkeit λ bisweilen mit zunehmender Konzentration wieder ansteigt. Dies folgt selbstverständlich auf das steile Absinken von λ bei der kritischen Konzentration. Der Wert von λ geht daher gewöhnlich durch ein Minimum.

Mc Bain erklärte diesen Widerspruch auf folgende Weise: Die erste Abnahme von λ wurde auf die zunehmende Bildung einfacher undissoziierter Moleküle zurückgeführt, da zu dieser Zeit das Auftreten einer kritischen Konzentration noch unbekannt war, weil diese z. B. in den Seifen durch Hydrolyse nicht deutlich bemerkbar wird. Bei höheren Konzentrationen trat dann Aggregation zu Kolloidteilchen (auf zweierlei Weise) auf und da die Ionenmizelle hohe Beweglichkeit besaß, war das Ansteigen der Leitfähigkeit erklärt. Diese Deutung ist sehr wenig zufriedenstellend. Nicht nur ist die Bildung einfacher undissoziierter Moleküle in viel größerer Anzahl als in gewöhnlichen Salzen unwahrscheinlich, sondern weitere Assoziation (im elektro-

statischen Sinne) hört auf, wenn die Einführung von Teilchen mit hoher Ladung einen wahrscheinlichen Mechanismus vorsieht. Lottermoser glaubt, daß die erste Abnahme des Wertes von λ auf Bildung von neutralen Kolloidteilchen zurückzuführen ist und daß diese mit Zunahme der Konzentration der beweglichen Ionenmizelle weichen. Es scheint so, als ob Mc Bain und seine Mitarbeiter in ihren neueren Arbeiten (27, 28, 34) diese modifizierte Anschauung sich zu eigen gemacht hätten. Laing-Mc Bain haben gezeigt, daß die Diffusionskoeffizienten von Paraffin-α-sulfonsäure in reinem Wasser zwischen dem hohen Wert für die einfachen verdünnten Lösungen und dem nicht viel kleineren für den vollkommen aggregierten Elektrolyten bei hohen Konzentrationen durch ein sehr tiefes Minimum gehen — ein Verhalten, welches der gegenüber dem Auftreten von Ionenmizellen bevorzugten Bildung ungeladener Kolloidteilchen in den dazwischen liegenden Konzentrationsgebieten zugeschrieben wird. Der Verfasser der vorliegenden Arbeit konnte zeigen (30), daß dieses Verhalten auf Grund der viel einfacheren Annahme zu erwarten ist, daß nur ein Mizelltyp anwesend ist.

Überhaupt ist die Annahme von zwei verschiedenen Typen von Kolloidteilchen, die sich nur in ihren elektrischen Eigenschaften unterscheiden sollen, sehr unwahrscheinlich. Alle bekannten elektrostatischen Ionengleichgewichte stellen sich äußerst rasch ein. Es würde viel einfacher und einleuchtender sein, wenn man annimmt, daß die Zahl der an der Mizelle haftenden Gegenionen bei einer beliebigen Konzentration sehr wenig um einen Mittelwert schwankt, jedoch mit steigender Konzentration allmählich abnimmt. Diese Vorstellung — wir wollen sie als „retrograde Dissoziation" bezeichnen — ist an sich nicht üblich, doch läßt sie sich in komplizierterer Form auch in den Theorien sowohl von Mc Bain als auch von Lottermoser feststellen. Sie würde nicht nur das anomale Verhalten der Äquivalentleitfähigkeit erklären, sondern ebensogut das der einzelnen Beweglichkeiten, denn wir finden (25, 26), daß in dem Gebiet, wo λ zunimmt, λ_p meistens abnimmt oder zumindest sehr viel weniger ansteigt als λ. Der Anstieg von λ geht zurück auf ein viel schnelleres Anwachsen von λ_g, der Beweglichkeiten der Gegenionen. Dieser Anstieg von λ_g ist scheinbar immer zu beobachten.

λ zeigt diesen Anstieg nicht immer, doch ist der dann zu beobachtende sehr schwache Fall gleichermaßen anomal. Es ist bemerkenswert, daß die größte Zunahme von λ dann auftritt, wenn — das gilt namentlich für die Sulfonsäuren — das Gegenion mit der größten Beweglichkeit anwesend ist. Hier sei erwähnt, daß der Effekt nicht auf Paraffinketten-Salze beschränkt ist, sondern sich beispielsweise auch in Gummiarabicum- und Kaseinat-Lösungen findet (35). Man kann deshalb wohl annehmen, daß er allgemein bei Elektrolyten von extrem unsymmetrischem Valenztyp auftritt. Eine eingehende theoretische Untersuchung dieses Verhaltens (25) bestätigt die Schlußfolgerung, die sofort einleuchtend erscheint — nämlich, daß von der Mizelle Gegenionen freigemacht werden müssen oder daß die Beweglichkeit der freien Gegenionen gesteigert werden muß. Dieser Schluß bleibt gültig, einerlei, ob ein oder auch mehrere Typen von Mizellen anwesend sind.

Der Verfasser hatte zunächst den Eindruck, daß die erste der beiden Möglichkeiten die wahrscheinlichere sei. Verschiedene Versuche, diese Annahme zu bestätigen, die in Zusammenarbeit mit J. W. Roe[2]) gemacht wurden, haben jedoch diese Wahrscheinlichkeit geringer erscheinen lassen. Wir sind infolgedessen nunmehr zu der Meinung gekommen, daß die Erklärung für dieses bemerkenswerte Phänomen in der zweiten Möglichkeit liegt — daß also die freien Gegenionen mit steigender Konzentration beweglicher werden. Ein Mechanismus, der für diesen Vorgang möglich erscheint, wurde nach einem Vorschlag des Verfassers von Dr. C. W. Davies ausgearbeitet, dem an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

Über diese Theorie können hier natürlich nur qualitative Ausführungen gemacht werden. Es ist zunächst wesentlich, sich vor Augen zu halten, daß das Verhalten ganz im Gegensatz steht zu dem, was bei der Betrachtung des Einflusses von Ionenwolken nach den Methoden der Debye-Hückel'schen Theorie zu erwarten ist. Ein in dieser Theorie nicht berücksichtigter Typ von Erscheinungen muß im Gegensatz zu den normalen Effekten auftreten.

In der von Onsager auf die Leitfähigkeit ausgedehnten Theorie von Debye-Hückel wird die Annahme gemacht, daß der Potentialgradient in Lösungen durch die ganze Lösung gleich ist, örtliche, entgegengesetzte Gradienten ausgenommen, die infolge sphärischer Dissymmetrie (Relaxationseffekt) entstehen. Mit anderen Worten, es wird angenommen, daß die Wolke in ihrer symmetrischen Ruheform eine gleichförmige Leitfähigkeit besitzt. Diese Anschauung kann gelten, wenn es sich bei den Stellen, deren Konzentration

[2]) Die Arbeit wird in Kürze erscheinen.

sich wesentlich von der in der Hauptmasse unterscheidet, nur um einen zu vernachlässigenden Teil der Wolke handelt. Wir haben dagegen gesehen, daß diese Bedingung bei den Wolken um die Mizellen herum nicht mehr erfüllt ist; vielmehr wird in einem ganz beträchtlichen Volumen die Konzentration an entgegengesetzt geladenen Ionen sehr viel mehr als das Doppelte der Konzentration der Hauptmasse betragen, während die der gleichgeladenen Ionen nicht kleiner werden kann als Null. Es wird also um jede Mizelle ein ziemlich großes Volumen existieren, wo die Gesamtkonzentration viel größer ist als in den Teilen der Lösung zwischen den Mizellen und weiter entfernt von diesen. Das Ergebnis wird sein, daß der einwirkende Potentialgradient nicht mehr als gleichförmig verteilt gelten kann. Wenn wir nunmehr die Konzentration der gesamten Lösung verdoppeln, dann verkleinern wir das Verhältnis der Konzentration in der Wolke zu der in der Hauptmasse der Lösung. Die Konzentration in der Wolke wird infolgedessen unter dem Doppelten liegen, während die in der Lösung zwischen den Mizellen und weiter entfernt von ihnen herrschende mehr als das zweifache der vorhergehenden Konzentrationen betragen wird. Die Verteilung des Potentialgradienten wird dadurch gleichförmiger und die Gegenionen in einiger Entfernung von den Mizellen werden einer gesteigerten Krafteinwirkung unterliegen und auf diese Weise beweglicher werden.

Ein einfaches Modell möge dieses klar machen. Angenommen sei eine Röhre von gleichmäßigem Querschnitt, die mit Lösung angefüllt ist und an beiden Enden eine Elektrode besitzt. Weiter sei vorausgesetzt, daß der Elektrolyt nicht homogen darin verteilt ist, sondern daß die Konzentration in aufeinanderfolgenden Längeneinheiten C_0 $(1 + A)$ und C_0 $(1 — A)$ wie in Fig. 6a gezeigt, beträgt. Wenn die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ in jedem Teil des Rohres strenge Proportionalität zu C zeigt und gleich KC ist, dann wird der Widerstand des gesamten Rohres sich ergeben zu:

$$R = \frac{1}{KC_0(1+A)} + \frac{1}{KC_0(1-A)} + \frac{1}{KC_0(1+A)} + \cdots$$

Nehmen wir an, daß das Rohr nun eine unendliche Länge l besitze, wird der Ausdruck zu:

$$R = \frac{l}{2KC_0} \cdot \left[\frac{1}{1+A} + \frac{1}{1-A}\right] = \frac{l}{KC_0} \cdot \frac{1}{1-A^2}$$

und der Mittelwert der spezifischen Leitfähigkeit wird dann gleich $(1—A^2)\,KC_0$. Die „Äquivalentleitfähigkeit" beträgt dann für die ganze Röhre: $(1—A^2)\,K$.

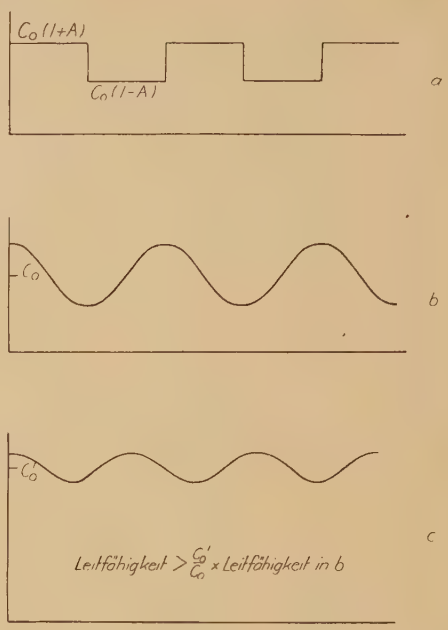


Fig. 6

Es ist nun klar, daß die „Äquivalentleitfähigkeit" zunehmen muß, wenn wir A verkleinern. Das Resultat wird sich in keiner Weise ändern, wenn die Länge aller Intervalle in der Röhre gleichzeitig geändert wird und wird auch qualitativ das gleiche bleiben, wenn die diskontinuierliche Kurvenform durch kontinuierliche Wellen ersetzt wird. Je kleiner die Amplitude der Wellen relativ zu der durchschnittlichen Höhe der Kurve ist (vgl. Fig. 6b und 6c), um so höher wird auch die „Äquivalentleitfähigkeit" sein.

In gleicher Weise hat eine Abnahme des Konzentrationsverhältnisses der Gegenionen in der Wolke und der intermizellaren Flüssigkeit bei Kolloidelektrolyten die Tendenz, bei zunehmender Konzentration die Äquivalentleitfähigkeit zu steigern. Dies bringt einen neuen Faktor in die Sache herein, der in der Debye-Hückel'schen Theorie nicht berücksichtigt wird und bei Elektrolyten von extrem unsymmetrischem Valenztyp auftritt und der den selbstverständlich ebenfalls auftretenden normalen Effekten zuwiderläuft. Der neue Effekt wird zudem speziell auf die Gegenionen einwirken, und wir haben gesehen, daß ihre Beweglichkeit stark beeinflußt wird. Wir glauben, daß eine Erklärung für die bemerkenswerte Leitfähigkeitsanomalie konzentrierter Lösungen schließlich in dieser Richtung gefunden werden wird.

Dieser Effekt scheint auch noch eine andere Leitfähigkeitsanomalie zu erklären — nämlich

die Tatsache, daß Paraffinkettensalze im Gemisch mit einfachen Elektrolyten häufig eine Leitfähigkeit zeigen, die größer ist als die Summe der Leitfähigkeiten jeden Salzes, wenn es allein in dem gleichen Volumen anwesend wäre (36). Ein einfaches, wenn auch etwas übertreibendes Gedankenmodell, welches zeigen soll, wie der neue Effekt mit den ebenfalls vorhandenen normalen zusammenwirkt, sei im folgenden besprochen. Eine Anzahl von Kugeln aus sehr gut leitendem Material sei regellos in einer nichtleitenden Flüssigkeit derart verteilt, daß sie sich nicht gegenseitig berühren. Das ganze System wird die spezifische Leitfähigkeit Null zeigen. Wenn wir sie nun in ähnlicher Weise in einem Medium verteilen, dessen spezifische Leitfähigkeit unter der der Kugeln liegt, wird sich die Leitfähigkeit dieses Mediums erhöhen. In ähnlicher Weise besitzen die Mizellen mit den dicht um sie herum gepackten Gegenionen eine viel stärkere innere Leitfähigkeit, als ihre Lösungen erraten lassen. Würden sie in ein Medium mit homogener Leitfähigkeit gebracht, dann erlaubt der zwischen ihnen nunmehr auftretende bessere elektrische Kontakt, daß diese innere Leitfähigkeit besser zum Ausdruck kommt.

Wir haben gesehen, daß sich innerhalb der sehr weiten Grenzen der Näherung, die eine Folge der ungewissen Größe der Wolkeneffekte sind, die verschiedenen Eigenschaften der Paraffin-Salzlösungen deuten lassen, ohne daß dazu mehr als ein Typ der Aggregation angenommen werden mußte. Es bleibt noch zu untersuchen, ob es noch einen direkteren Beweis in dieser Frage gibt.

Es ist sehr schwierig einzusehen, wie es möglich ist, daß sich Mizellen grundlegend in ihren elektrischen Eigenschaften unterscheiden, ohne in ihrer Konstitution völlig voneinander abzuweichen. Wenn ein zweiter Mizelltyp anwesend wäre, dann müßte er ganz und gar verschieden sein von unserer sphärischen „flüssigen" Mizelle — die Ketten könnten beispielsweise parallel angeordnet sein und die Teilchen würden Mikrokristallen ähneln. Wir haben aus der Beobachtung der Strömungsdoppelbrechung oder aus Untersuchungen mit dem Ultramikroskop gesehen, daß für das Auftreten solcher Mikrokristalle in den klaren beweglichen Lösungen keinerlei Beweis vorliegt, daß weiterhin in den klaren Gelen solche Teilchen vorübergehend vorliegen können, — wie ja auch der Gelzustand nur einen Übergang darstellt — und daß sie nur einen sehr geringen Anteil des Gelösten darstellen können. Lösungen solcher Paraffinkettensalze, die deutliche Viskositätsanomalien als bleibende Eigenschaft auch sehr verdünnter Lösungen aufweisen, sind bis jetzt noch nicht eingehend untersucht worden.

Einen direkten Beweis gegen die Annahme verschieden konstituierter Mizellen liefert die Lösungsfähigkeit von Paraffinkettensalzen gegenüber einfachen, unpolaren kristallinen Substanzen, die mit sehr geringen Änderungen über ein sehr weites Konzentrationsgebiet besteht. Darüber wurde bereits berichtet (9) und eine Bestätigung dafür konnte seither auch im Verhalten weiterer Salze, vor allem Seifen, gefunden werden.

Literatur.

1. N. K. Adam und H. L. Shute, Trans. Faraday Soc. **34**, 758 (1938).
2. P. A. Thiessen und R. Spychalski, Z. physik. Chem. Abt. A **156**, 435 (1931).
3. G. S. Hartley, Nature **142**, 161 (1938).
4. R. Zsigmondy und W. Bachmann, Kolloid-Z. **11**, 150 (1912).
5. P. A. Thiessen, Z. physik. Chem. Abt. A **156**, 457 (1931).
6. P. A. Thiessen und E. Triebel, Z. physik. Chem. Abt. A **156**, 309 (1931).
7. C. R. Bury u. a., Philos. Mag. J. Sci. **4**, 841 (1927); J. chem. Soc. **1929**, 679 und **1930**, 2263.
8. C. R. Bury u. a., J. chem. Soc. **1930**, 2263; **1935**, 626.
9. G. S. Hartley, J. chem. Soc. **1938**, 1968.
10. A. Lottermoser u. a., Kolloid-Z. **63**, 175 (1933); Kolloid-Beih. **45**, 303 (1937).
11. J. W. Mc Bain und M. D. Betz, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1909 (1935).
12. R. C. Murray und G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **31**, 183 (1935).
13. G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **34**, 1283 (1938).
14. J. Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem. Abt. A **170**, 321 (1934).
15. G. Schmid und E. C. Larsen, Z. Elektrochem. **44**, 651 (1938).
16. E. Heymann, Trans. Faraday Soc. **34**, 689 (1938).
17. G. S. Hartley, in „Wetting and Detergency" (London 1937), 153.
18. G. S. Hartley, „Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts" (Paris 1936), 40; und J. Amer. chem. Soc. **58**, 2347 (1936).
19. G. S. Hartley und D. F. Runnicles, Proc. Roy. Soc., Ser. A **168**, 420 (1938).
20. K. H. Meyer und A. van der Wyk, Helv. chim. Acta **20**, 1321 (1937).
21. I. Langmuir in Alexander's Colloid Chemistry, vol. 1 (New York 1926), 525.
22. W. D. Harkins in Alexander's Colloid Chemistry, vol. 1 (New York 1926), 192.
23. J. W. Mc Bain u. a., J. Amer. chem. Soc. **57**, 1905 (1935); J. physik. Chem. **40**, 493 (1936).
24. G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **31**, 31 (1935).
25. G. S. Hartley, B. Collie und C. S. Samis, Trans. Faraday Soc. **32**, 795 (1936).

26. C. S. Samis und G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **34**, 1288 (1938).
27. J. W. Mc Bain und M. D. Betz, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1913 (1935).
28. J. W. Mc Bain und M. D. Betz, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1909 (1935).
29. R. C. Murray, Trans. Faraday Soc. **31**, 206 (1935).
30. G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. (Mitteilung).
31. D. C. Henry, Proc. Roy. Soc., Ser. A **133**, 106 (1930).
32. S. Levine, Proc. Roy. Soc., Ser. A **170**, 145 (1939).
33. J. W. Mc Bain u. a., J. chem. Soc. **1919**, 1279; **1922**, 2330; **1923**, 2417.
34. M. E. Laing-Mc Bain, Proc. Roy. Soc., Ser. A **170**, 415 (1939).
35. G. Schmid und E. C. Larsen, Z. Elektrochem. **44**, 651 (1938).
36. J. W. Mc Bain und J. Searles, J. physik. Chem. **40**, 493 (1936).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Heß, Berlin-Dahlem.

Viskositätsbestimmungen, Dichtemessungen und Röntgenuntersuchungen an Seifenlösungen.

Von K. Heß, W. Philippoff und H. Kiessig (Berlin).

(Eingegangen am 17. Juni 1939)

1. Einleitung.

Vielfach sind für theoretische Erörterungen, zumal im Rahmen der Chemie der organischen Hochpolymeren, konzentrationsvariable Systeme herangezogen worden, ohne daß dabei die Eigenschaften solcher Systeme ausreichend bekannt wären. Es ist daher wichtig, an übersichtlichen Systemen dieser Art durch Anwendung einer Vielzahl von Methoden die charakteristischen Eigenschaften festzulegen. Geeignete Modelle für konzentrationsvariable Systeme sind die Seifen.

Lösungen von Seifen und seifenähnlichen Stoffen zeigen in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Alkaligehalt verschiedene Lösungszustände, die nach einer allgemein anerkannten Vorstellung[1]) durch ein reversibles Gleichgewicht zwischen molekulardisperser und kolloiddisperser Phase bedingt sind[2]). Diese Vorstellung konnte durch eine Reihe von Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Überführungszahl, Dampfdruck (Taupunktsmessungen), Diffusion und Teilchengröße (Ultrafiltration) eingehend begründet werden, indem für jede Seifenart eine „kritische Konzentration" (c_k) existiert, bei der diese Eigenschaften Unstetigkeiten bzw. starke Änderungen zeigen. Die Erscheinung ist bei den in neuester Zeit von A. Lottermoser und E. Püschel[3]) sowie von O. R. Howell und H. G. B. Robinson[4]) untersuchten seifenähnlichen homologen alkylschwefelsauren Salzen besonders deutlich ausgeprägt, da infolge der höheren Azidität dieser Säuren eine hydrolytische Spaltung stark zurücktritt, die bei den fettsauren Salzen die Übersicht erschwert.

Über den Aufbau der Seifenmizelle in den Lösungen besteht weniger Klarheit. G. S. Hartley[5]) stellt sich die Seifenmizelle in der Lösung als kugelförmige, ungeordnete Aggregate der Seifenmoleküle vor, während andere Forscher stäbchenförmige Teilchen mit kolloiden Dimensionen für wahrscheinlicher halten. Durch eine röntgenographische Untersuchung an Natriumoleatlösungen ist festgestellt worden[6]), daß die Mizelle in diesen Lösungen Kristallstruktur besitzen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die kritische Konzentration von Seifenlösungen durch die Röntgenmethode direkt und entscheidend im Sinne einer Mizellbildungskonzentration zu prüfen. Durch die Textur strömender Lösungen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß den kristallinen Teilchen bei Natriumoleat Blättchenform zukommt.

Es schien zweckmäßig, auch den Einfluß der Mizellbildung auf die Viskosität bei den Seifenlösungen kennenzulernen. Da nach den früheren Untersuchungen die Röntgenmethode sehr sichere Aussagen über den Aufbau der Seifenlösungen zu vermitteln vermag, haben wir parallel zu den Viskositätsbestimmungen Röntgenaufnahmen durchgeführt. Ferner hatte es sich im Laufe der

[1]) J. W. Mc Bain und M. Taylor, Z. physik. Chem. **76**, 179 (1911).

[2]) Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen bei J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **183**, 55 (1938); G. S. Hartley, Aqueous solutions of paraffin chain soalts (Paris 1937).

[3]) A. Lottermoser und E. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).

[4]) O. R. Howell und H. G. B. Robinson, Proc. Roy. Soc., Ser. A **155**, 386 (1936).

[5]) G. S. Hartley, loc. cit.

[6]) K. Heß und J. Gundermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1800 (1937); K. Heß, H. Kiessig und W. Philippoff, Naturwiss. **26**, 186 (1938). In der Mitteilung von Heß und Gundermann ist ein Fehler zu korrigieren: S. 1805 9. Zeile $p_H = 9$—9,5 statt 7—7,5.

Versuche als nützlich erwiesen, Bestimmungen von Dichte[7]) und Brechungsindex heranzuziehen.

Die Untersuchung wurde bis zu den niedersten Homologen ausgedehnt, um einerseits festzustellen, bis zu welcher Kettenlänge die Seifeneigenschaften hinsichtlich der Mizellbildung reichen, und um anderseits den Einfluß der Kettenlänge auf die kritische Konzentration in einem möglichst weiten Bereich der Kettenkohlenstoffatome zu erfassen. Bei der Heranziehung der niederhomologen fettsauren Seifen waren möglicherweise auch klarere Verhältnisse als bei den höheren Homologen zu erwarten.

2. Versuchsführung.

Herstellung der Lösungen. Berechnete Mengen NaOH und Fettsäure wurden zu annähernd gesättigten, wässerigen Lösungen aufgelöst, wobei vorher die Säurezahl der Fettsäure ermittelt war (Kontrolle der Konzentration durch Rückstandsbestimmung). Die Eigenschaften dieser Ausgangslösungen sind in Tabelle I zusammengestellt. Die niederen Konzentrationen wurden durch Verdünnen mit gewogenen Wassermengen hergestellt. Neben den fettsauren Salzen wurde im Hinblick auf die Ergebnisse von Lottermoser und Püschel[8]) dodezylschwefelsaures Natrium (bezogen von der Firma Böhme Fettchemie-Gesellschaft, Chemnitz[9]) herangezogen.

Tabelle I. Eigenschaften der Ausgangslösungen der verwendeten Seifen.

Seifenart (Na)		Säurezahl ber.	Säurezahl gef.	Mol.-Gew. der Säure ber.	Mol.-Gew. der Säure gef.	Gew.-Proz. (c_g) angesetzt	Gew.-Proz. (c_g) best. aus Rückstd.	$\varrho_{rel.}$ 20°	K_g *)	fest**)	c_v Proz.	Normalität***)
Formiat	C_1	—	—	46,1	—	—	—	—	—	—	—	—
Azetat	C_2	—	—	60,1	—	—	29,3	1,1516	0,00450	1,811	33,75	4,11
Butyrat	C_4	—	—	88,1	—	—	31,5	1,1277	0,00360	1,560	35,52	3,23
Valeriat	C_5	391,9	388,2	102,1	103,0	30,22	29,46	1,0883	0,00276	1,378	32,06	2,58
Kapronat	C_6	344,6	{336,9 {334,7	116,1	{118,9 {119,5	33,00 33,93	32,51 33,50	1,0763	0,00211	1,264	36,06	2,58
Heptylat	C_7	307,5	—	130,1	—	30,00	30,50	1,0638	0,00197	1,242	32,45	2,13
Kaprylat	C_8	277,6	{263,2 {266,0	144,1	{152,0 {150,5	27,84	{ 28,50 { 27,77	1,0378 —	0,00128	1,145	29,58	1,78
Nonylat	C_9	253,0	234,8	158,1	170,5	27,79	26,49	1,0331	0,00121	1,135	27,37	1,52
Kaprinat	C_{10}	232,3	228,6	172,1	175,0	27,35	27,38	1,0254	0,000905	1,098	28,08	1,44
Laurat	C_{12}	199,4	198,7	200,1	201,0	4,22	4,04	1,0029	0,00071	1,074	4,04	0,18
Dodezylsulfat	C_{12}	—	—	266,0	—	—	28,50	1,0408	0,00138	1,160	29,66	1,03
Oleat	C_{18}	141,7	139	282,1	288,0	16,85	16,85	—	—	—	—	0,55

*) K_g = Konstante zur Erfassung der Änderung des spec. Volumens v in Abhängigkeit von der Konzentration; $v_{Lö} = v_{LM} - K_g \cdot c_g$.

**) ϱ_{fest} ist die aus $\varrho_{rel.}$ und K_g berechnete Dichte der mizellaren Phase. Bei den mittleren Kettenlängen müßten infolge der Konzentrationsabhängigkeit der Dichte noch Reihenmessungen durchgeführt werden, d. h. die angegebenen Werte von Heptylat bis etwa Nonylat sind nicht fehlerfrei.

***) Bezogen auf Mol.-Gew.$_{ber.}$

Die Viskositätsmessungen der Lösungen wurden mit dem Ubbelohde-Viskosimeter mit hängendem Kugelniveau durchgeführt, (wobei durch Anwendung des Ultrathermostaten nach Höppler eine Temperatur von 20° auf ± 0,01° C konstant gehalten wurde). Ein Skalenteil der Stoppuhr = 1/20″. Die beobachtete Viskosität wurde in bezug auf den Einfluß der Oberflächenspannung korrigiert[10]). Die Oberflächenspannung wurde durch eine Differential-Blasendruckmethode (dynamische Oberflächenspannung) gemessen. Die auch zur Ermittelung der relativen Viskosität notwendige Dichte wurde pyknometrisch bestimmt (Pyknometer 25 ccm).

Die Brechungsindexmessungen wurden bei höheren Konzentrationen mit dem Zeissschen Eintauchrefraktometer, bei niedrigen Konzentrationen mit dem Löwe'schen Flüssigkeitsinterferometer (40-mm-Kammer) ausgeführt.

Zur Röntgenuntersuchung wurden dieselben Lösungen benutzt wie zu den Viskositäts-

[7]) Vgl. auch D. G. Davies und Ch. R. Bury, J. chem. Soc. London **1930**, 2263; Ch. R. Bury und G. A. Parry, J. chem. Soc. London **1935**, 626; K. A. Wright und H. V. Tartar, J. Amer. chem. Soc. **61**, 544 (1939).

[8]) A. Lottermoser und Püschel, loc. cit.; vgl. auch G. Schmid und E. C. Larsen, Z. Elektrochem. **44**, 651 (1938).

[9]) Wir sind der Firma für die Herstellung eines besonders reinen Präparates zu Dank verpflichtet.

[10]) Vgl. G. Jones und H. J. Fornwalt, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1683 (1938); über diese Korrektur wird bei anderer Gelegenheit ausführlicher berichtet.

messungen. Die Lösungen wurden im abgeschmolzenen Keesom-Röhrchen (⌀ = 0,5—1,0 mm) untersucht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden alle Aufnahmen im ruhenden Zustand durchgeführt[11]). Für die kleineren Netzebenenabstände war bei den Röntgenaufnahmen der Plattenabstand 40 mm, für die größeren 120 und 140 mm; dabei wurde auf eine möglichst feine Ausblendung des Primärstrahls Wert gelegt. Alle Aufnahmen mit Cu—K_α-Strahlung, $\lambda = 1{,}54$ Å.

Zur Feststellung der kritischen Konzentration der Mizellbildung wurden Konzentrationsreihen durchgeführt, wobei bei den niederen Konzentrationen die Belichtungszeiten erhöht wurden. Die qualitativen Intensitätsangaben wurden z. T. durch Photometrierung ergänzt.

3. Versuchsergebnisse.

Viskositätsmessungen. Es wurden die Viskositäten der homologen fettsauren Salze vom Natriumazetat (C_2) bis zum Kaprinat (C_{10}) in wässerigen Lösungen bis zu Konzentrationen von etwa 30 Proz. bei 20° gemessen. Außerdem wurde Natriumlaurat herangezogen, das wegen der schlechten Löslichkeitsverhältnisse bei der angewendeten Temperatur von 20° nur bis etwa 3 Proz. untersucht werden konnte. Dabei hat sich herausgestellt, daß bei den Seifen Kapronat bis Nonylat ein mittleres Konzentrationsgebiet besteht, in dem unübersichtliche Verhältnisse vorliegen. In Fig. 1 zeigen die Viskositätskurven für Kapronat (C_6) und Kaprinat (C_{10}) einen glatten Verlauf. Als Beispiel für die erwähnten Störungen

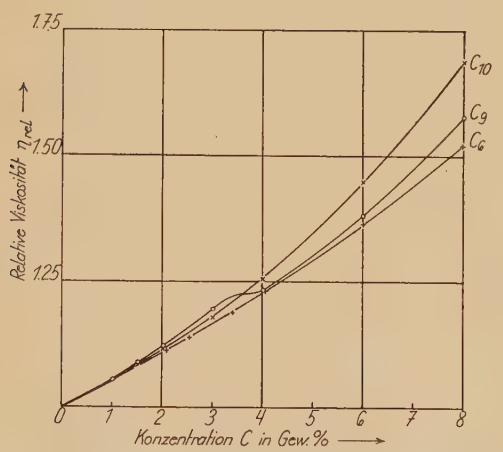


Fig. 1. Viskositätskurven von Natriumkapronat (C_6), Natriumnonylat (C_9) und Natriumkaprinat (C_{10}) im mittleren Konzentrationsbereich.

[11]) Die Aufnahmen der strömenden Seifenlösungen werden in einem anderen Zusammenhang an anderer Stelle veröffentlicht.

ist der komplizierte Verlauf der Viskositätskurve von Natriumnonylat wiedergegeben. Während die Kurve für das Nonylat oberhalb etwa 6 Proz. einen Verlauf zeigt, der dem Kaprinat und Kapronat weitgehend entspricht, weicht die Viskositätskurve zwischen 6 bis 4 Proz. von dem zu erwartenden Verlauf nach unten ab (die Kurve für das Nonylat schneidet die Kurve für das Kaprylat (C_8) bei 6 und 4 Proz.). Von 4 Proz. ab biegt die Nonylatkurve nach höheren Werten ab, schneidet die Kaprinatkurve (C_{10}) bei 3,6 Proz., um bis gegen 1 Proz. erheblich oberhalb der Kaprinatkurve zu verlaufen. Nach nochmaligem Schneiden der Kaprinatkurve bei der Konzentration von 1 Proz. mündet die Kurve dann mit einer Neigung in den Nullpunkt ein, die im Verhältnis zu den anderen Homologen zu erwarten ist. Somit ist der Kurvenverlauf für Natriumnonylat oberhalb 6 Proz. und unterhalb 1 Proz. normal, während dazwischen ein unübersichtliches Gebiet besteht.

Tabelle II. Vergleich der Konzentrationsbereiche für unregelmäßigen Verlauf der Viskositätskurve bei homologen Seifen.

Seifenart	n	unregelm. Gebiet Gew. Proz.
Capronat . . .	6	10—18
Heptylat . . .	7	4—17
Caprylat . . .	8	4—6
Nonylat . . .	9	1—5
Caprinat . . .	10	—

In Tabelle II sind für die untersuchten Seifen die normalen und anormalen Konzentrationsgebiete abgegrenzt. In Fig. 2 sind bei Fortlassung der unübersichtlichen Konzentrationsgebiete die Viskositätsmessungen besonders für das Gebiet höherer Konzentrationen für alle untersuchten Seifen vergleichsweise zusammengestellt[12]), wobei auch die Kurve für Natriumoleat aufgenommen ist. Aus dem Verlauf der Viskositätskurven lassen sich zunächst keine besonders ausgezeichneten Konzentrationen entnehmen. Wohl erkennt man, daß die Kurven C_2 bis C_5 einen anderen Verlauf als die der höheren Homologen zeigen und daß im besonderen die Kurve für Kapronat (C_6) im Vergleich zu der Kurve für das Valeriat (C_5) bei etwa 22 bis 24 Proz. ein deutliches Abbiegen zeigt, was ähnlich auch für Natriumoleat bei 5 bis 6 Proz. der Fall ist; doch lassen sich ausgezeichnete Konzentrationspunkte nicht sicher angeben.

[12]) Vgl. dazu auch C. F. Müller von Blumencron, Z. dtsch. Öl- u. Fettind. **42**, 102 (1922).

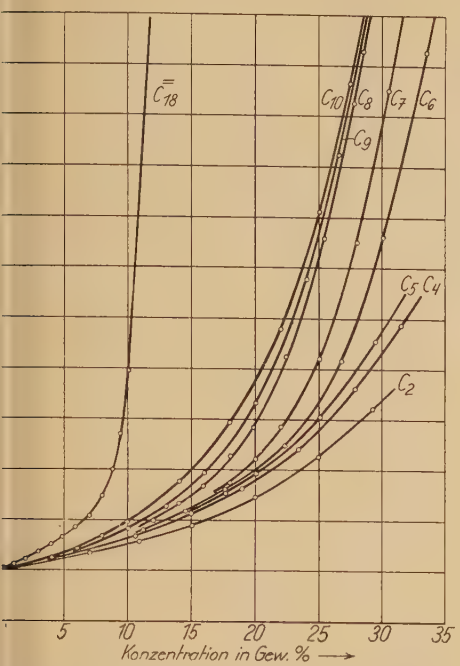


Fig. 2. Relative Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration für homologe Natronseifen (C_2=Azetat, C_4=Butyrat, C_5=Valeriat, C_6=Kapronat, C_7 = Heptylat, C_8 = Kaprylat, C_9 = Nonylat, C_{10} = Kaprinat, C_{18}= Oleat); bei 20° C in Wasser.

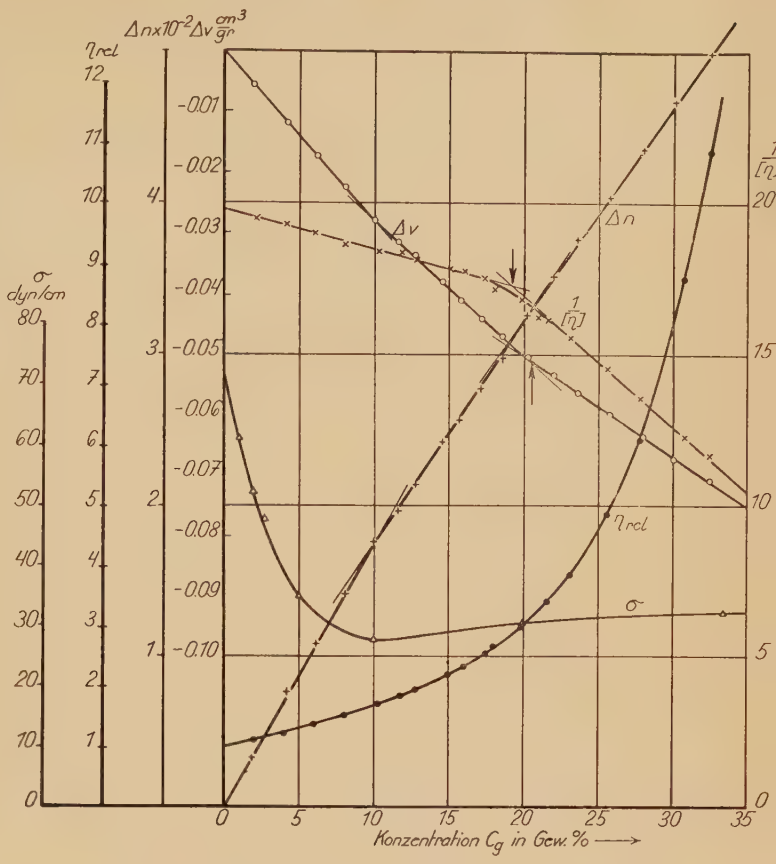


Fig. 3. Konzentrationsabhängigkeit von Viskosität (η_{rel}, $1/[\eta]$), spez. Volumen (Δv), Brechungsindex (Δn) und Oberflächenspannung (σ) bei Natriumkapronat-Lösungen.

Stellt man aber die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität durch die Abhängigkeit[13]) von $1/[\eta] = f(c)$ dar, so ergeben sich für Natriumkapronat und Natriumoleat in recht auffälliger Weise ausgezeichnete Konzentrationen, bei denen die Viskositätskurven einen deutlichen Knick aufweisen. Gemäß Fig. 3 liegt der Knickpunkt für die Kapronatkurve bei etwa 9,5 Proz. und für Natriumoleat gemäß Fig. 4 bei 7,2 Proz.

Auch bei Natriumlaurat und dodezylschwefelsaurem Natrium ($C_{12}H_{23}SO_4Na$) sind solche ausgezeichneten Konzentrationen für die Viskosität mit Sicherheit zu erkennen. In Fig. 5 ist der Kurvenverlauf für diese beiden Seifen von 0 bis 3 Proz. wiedergegeben. Infolge der geringen Konzentration verlaufen die Viskositätskurven im wesentlichen linear, so daß sich die ausgezeichneten Konzentrationspunkte hier direkt aus den Messungen von η_{rel} als Schnittpunkt von zwei

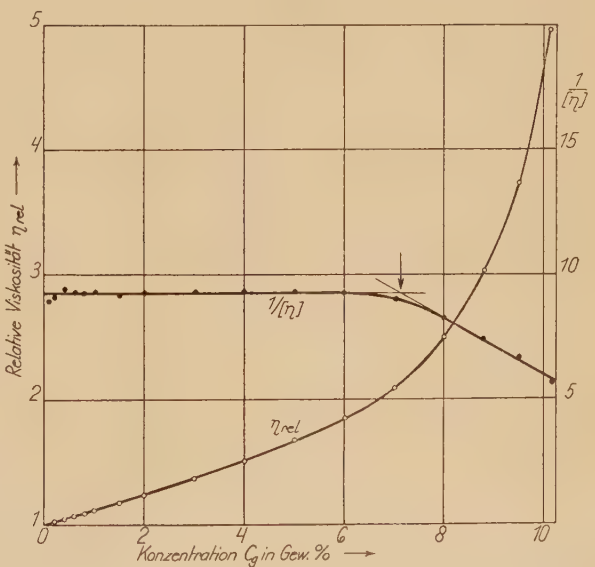


Fig. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität η_{rel} und $1/[\eta]$ bei Natriumoleat-Lösungen.

[13]) Über die Bedeutung von $[\eta]$ vgl. W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 237 (1936).

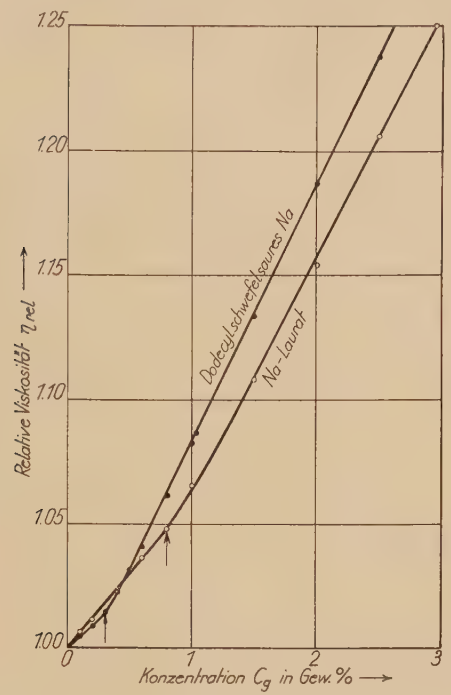


Fig. 5. Einfluß der Mizellbildung auf die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität bei dodezylschwefelsaurem Natrium und Natriumlaurat; 20° C.

geraden Linien ergeben und somit sicherer bestimmbar sind[14]).

Bei den anderen homologen Seifen heben sich ausgezeichnete Konzentrationen in der Viskosität nicht so deutlich hervor. In Tabelle III sind die viskosimetrisch ermittelten „kritischen Konzentrationen" zusammengestellt, wobei die Werte für Heptylat bis Kaprinat nur unsicher sind.

Tabelle III. Kritische Mizellbildungskonzentration (c_k) für die untersuchten Seifen.

Seifenart	c_k in Gew.-Proz.	Molarität
Formiat	—	—
Azetat	—	—
Propionat . . .	—	—
Butyrat	—	—
Valeriat	27*)	2,35
Capronat	20,5	1,57
Heptylat . . .	14,5	0,95
Kaprylat	6	0,36
Nonylat	4	0,22
Kaprinat	2,4	0,124
Laurat	0,8	0,096
Dodezylat . . .	0,25	0,009
Oleat	7,2	0,23

[14]) K. A. Wright und H. V. Tartar, J. Amer. chem. Soc. **61**, 544 (1939) haben ähnlich übersichtliche Verhältnisse bei Viskositätsmessungen an Natriumdodezylsulfonat ($C_{12}H_{23}SO_3Na$) gefunden.

*) Aus röntgenographischen Messungen.

Vergleicht man in Fig. 2 für die homologen Seifen den Verlauf der Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Konzentration (bei Fortlassung der unübersichtlichen Konzentrationsgebiete), so ergibt sich zusammenfassend vom Formiat bis zum Valeriat nur ein mit steigender Konzentration flacher Viskositätsanstieg. Beim Kapronat erfolgt oberhalb der angegebenen kritischen Konzentration (20,5 Proz.) steiles Abbiegen der Kurve. Unterhalb dieser Konzentration ist der Kurvenverlauf dem der niederen Homologen sehr ähnlich. Bei den höheren Homologen des Kapronats entspricht der Verlauf der Viskositätskurve sehr weitgehend dem des Kapronats, wobei die Konzentration, bei der der Steilanstieg dieser Kurven erfolgt, mit zunehmender Kettenlänge in Richtung kleinerer Konzentrationen verschoben ist.

Röntgenuntersuchung. Durch die Röntgenuntersuchung der Seifenlösung wird festgestellt, von welcher Kettenlänge der gesättigten Fettsäuren ab Bildung kristalliner Mizellen überhaupt auftritt und bis zu welcher Konzentration bei den verschiedenen Homologen Mizellbildung nachweisbar ist. Wir bezeichnen die Konzentration, bei der im Interferenzbild der Lösung Mizellinterferenzen gerade eben nicht mehr nachweisbar sind, als die *„röntgenographische Mizellbildungskonzentration"*.

Wie bereits früher mitgeteilt worden ist, weisen die mizellaren Lösungen der Seifen zwei charakteristische Interferenzen auf, von denen die eine, $d = 4{,}4$ Å, dem seitlichen Abstand der Fettsäuremoleküle voneinander entspricht und praktisch konstant ist, die andere von der Länge der Fettsäuremoleküle abhängt. Zur Bestimmung der röntgenographischen Mizellbildungskonzentration ist der Konzentrationspunkt zu wählen, bei dem alle Mizellinterferenzen verschwunden sind. Bei Natriumoleat war festgestellt worden, daß die beiden Mizellinterferenzen mit abnehmender Konzentration nicht in gleicher Weise verschwinden. Während die Breite der Interferenz $d = 4{,}4$ Å weitgehend von der Konzentration unabhängig ist, nimmt die Breite der Interferenz der großen Periode mit abnehmender Konzentration schnell zu. Zur Bestimmung der röntgenographischen Mizellbildungskonzentration eignet sich daher nur die Interferenz $d = 4{,}4$ Å, die in einem engen Konzentrationsintervall verschwindet.

Da im Laufe der vorliegenden Untersuchung auch ein Fall bekannt geworden ist, bei dem umgekehrt die Interferenz der kurzen Periode sich allmählich verbreitert und die Interferenz der Kettenlänge in einem engen Konzentrations-

intervall verschwindet, ist stets das Verhalten beider Interferenzen zu untersuchen und zur Bestimmung der Mizellbildungskonzentration die Interferenz zu wählen, die in ihrer Breite von der Konzentration praktisch unabhängig ist.

Es bleibt festzustellen, ob die Konzentration, bei der die Mizellinterferenzen verschwunden sind, tatsächlich als Mizellbildungskonzentration angesehen werden darf. Sind Interferenzen unterhalb einer bestimmten Konzentration nicht mehr zu erkennen, so sind folgende Fälle möglich:

1. Es liegen keine Mizelle mehr vor (die Substanz ist nur molekular gelöst),
2. die Dimensionen der Mizelle sind zur Ausbildung von Interferenzen zu klein,
3. es liegen Mizelle vor, die gittermäßig nicht geordnet sind,
4. die Konzentration an kristalliner Phase reicht zur Erzeugung genügend intensiver Interferenzen nicht mehr aus.

Während Fall 1 bis 3 sich auf die Deutung des Lösungszustandes unterhalb der röntgenographischen Mizellbildungskonzentration bezieht, hat Fall 4 keine physikalische Bedeutung und ist unter allen Umständen bei der Heranziehung der Röntgenmethode zur Prüfung der kritischen Konzentration als Mizellbildungskonzentration auszuschließen. Doch kommt Fall 4 nur dann in Frage, wenn die Konzentration, bei der die Mizellinterferenzen verschwinden, sehr niedrig liegt. Nachdem für ölsaures Natrium und dodezylschwefelsaures Natrium kristalline Mizellen röntgenographisch bis zu 5 Proz. nachweisbar sind (vgl. unten), sind erst unterhalb dieser Konzentration Intensitätsschwierigkeiten zu erwarten.

Aus zwei verschiedenen Versuchen geht hervor, daß die Röntgenmethode noch bei sehr geringen Konzentrationen an kristalliner Phase in wässerigen mizellaren Lösungen bzw. in Kristall-Wasser-Mischungen anspricht. K. Heß und J. Gundermann[15]) haben nachgewiesen, daß noch bei 0,1proz. Silbersol-Lösung die (111)-Interferenz auftritt, wobei allerdings zu beachten ist, daß Metallsole besonders günstige Reflexionsverhältnisse aufweisen. Anderseits hat J. Stauff[16]) durch Auskristallisieren der gelösten Substanz aus nur 0,025 n (0,7 Proz.) Natriumpalmitat-Lösung festgestellt, daß noch Röntgeninterferenzen in der Seife-Wasser-Mischung erkennbar sind. Doch ist auch hier zu berücksichtigen, daß bei diesem Versuch neben den gittermäßig geordneten Anteilen der Lösung auch die nicht interferierenden Anteile mit auskristallisieren. Hinzu kommt, daß man in beiden Fällen gut ausgebildete Kriställchen (scharfe Interferenzen) mit den weniger gut geordneten Mizellen der Lösungen (breite Interferenzen) vergleicht. Diesen Versuchen kommt also nur eine beschränkte Bedeutung für Ausschließung von Fall 4 zu.

Natriumoleat. Bei den Untersuchungen der kritischen Konzentration wurde entsprechend den obigen Ausführungen die Interferenz $d = 4{,}4$ Å benutzt. Bei dem früher untersuchten Präparat von Natriumoleat („Oleinsaures Natrium rein" von Schering) war als Konzentrationsgrenze, bis zu der diese Interferenz der Seifenmizelle noch zu erkennen ist, 7 Gew.-Proz. festgestellt worden. Eine nochmalige Wiederholung und Ergänzung der früheren Untersuchung an diesem Präparat führte zu dem in Fig. 6 dargestellten Ergebnis,

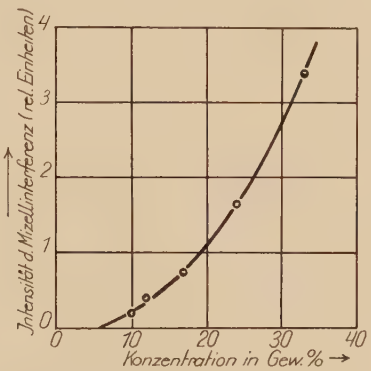


Fig. 6. Photometrierung der Mizellinterferenz $d = 4{,}4$Å bei „Natriumoleat"-Lösungen.

wobei die Abnahme der Intensität des Interferenzringes photometrisch verfolgt wurde. Die Extrapolierung der Intensitätskurve auf Null führt zu einem Konzentrationswert von etwa 6 Proz. für die röntgenographische Mizellbildung, so daß die früher durch visuelle Beobachtung angegebene Konzentration von 7 Proz., bei der im Röntgenbild der Interferenzring noch eben erkennbar ist, gut bestätigt wird. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Photometrierung bei den schwachen Interferenzen (d. h. bei den geringen Konzentrationen) schwierig ist, so daß durch die Photometrierung eine schärfere Erfassung der Grenzkonzentration als durch visuelle Betrachtung der Röntgenaufnahmen kaum gegeben ist.

Bei späterer Heranziehung eines neuen Präparates von Natriumoleat, das unter Verwendung chemisch reinster Ölsäure von uns selbst dargestellt worden war, ergaben sich andere Löslich-

[15]) K. Heß und J. Gundermann, loc. cit.
[16]) J. Stauff, Naturwiss. **27**, 213 (1939).

keitsverhältnisse als bei dem zuerst untersuchten Präparat [vgl. Tabelle I, Sättigungskonzentration 16,85 Proz. gegenüber 33 Proz. bei dem früheren Präparat[17])]. Wir haben daher die kritische Konzentration der Mizellbildung auch an dem neuen Präparat von Natriumoleat untersucht, wobei wir uns zunächst auf die visuelle Betrachtung der Röntgenaufnahmen beschränkt haben (Tabelle IV). Die röntgenographisch ermittelte kritische Konzentration liegt für reines unverändertes Natriumoleat bei 4 bis 5 Gew.-Proz. (0,13 bis 0,16 n). Da diese Konzentration aber recht niedrig ist, so ist gemäß den Ausführungen auf S. 45, Fall 4 (nicht ausreichende Menge an kristallinen Mizellen) nicht sicher auszuschließen.

Tabelle IV. Untersuchung der Mizellinterferenz $d = 4{,}4$ Å von Natriumoleat in Abhängigkeit von der Konzentration.

Konz. Gew.-Proz.	geschätzte Intensität von Ring $d = 4{,}4$ Å	Belichtungszeit in Std.
16,85	mittel	$2^1/_2$
16,85	stark	5
11,7	mittel	$2^1/_2$
11,7	stark	5
10,15	mittel	$2^1/_2$
10,15	stark	5
8,0	schwach	$2^1/_2$
8,0	mittel	5
7,0	sehr schwach, aber deutlich erkennbar	$2^1/_2$
7,0	schwach	5
6,0	sehr schwach, aber noch deutlich erkennbar	$2^1/_2$
6,0	schwach	5
5	sehr schwach, aber noch erkennbar	5
4	praktisch nicht mehr vorhanden	5

[17]) Offenbar war mit diesem Natriumoleat eine uns bisher unbekannte Veränderung vor sich gegangen. Wir folgern dies außer aus den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen und der verschiedenen Viskosität (1:2 in den verdünnten Lösungen) aus den Röntgenaufnahmen der Lösungen und der festen Seifen. Während die Lösung des veränderten Natriumoleats einen Interferenzring mit dem Netzebenenabstand $d = 48$ Å ergab, beobachteten wir bei den Lösungen aus dem selbst hergestellten Oleat einen Interferenzring ähnlicher Gitterkonstante nur mit geringer Intensität, dagegen einen starken Interferenzring mit dem Netzebenenabstand $d = 80$ Å, also fast der doppelten Periode (vgl. auch Naturwiss. **26**, 186, 1938; die dort angegebenen Versuche beziehen sich bereits auf das selbst hergestellte Natriumoleat). Auch die nach Eindunsten der Lösungen erhaltenen festen Präparate unterscheiden sich im Röntgendiagramm: stärkste innere Interferenz des veränderten Natriumoleates $d = 38{,}0$ Å, des neuen Oleates $d = 40{,}8$ Å. Nachdem weitere käufliche Oleatpräparate gleicher Bezeichnung in Löslichkeit und Röntgenbild mit dem selbst hergestellten reinen Oleat übereinstimmen, müssen wir annehmen, daß das von Heß und Gundermann zuerst untersuchte Präparat einer irgendwie veränderten Ölsäure entsprach. Welcher Art diese Veränderung ist, läßt sich zur Zeit noch nicht feststellen. Es sei bemerkt, daß die früheren Ergebnisse grundsätzlich hierdurch nicht berührt werden.

Das Verhalten der Seifen gesättigter Fettsäuren.

Analog wie beim Natriumoleat ließ sich bei den gesättigten Fettsäuren von Laurat (C_{12}) bis Valeriat (C_5) röntgenographisch Mizellbildung nachweisen. Beim Butyrat (C_4) sind auch bei der Sättigungskonzentration (31,5 Gew.-Proz., 3,23 n) Mizellinterferenzen nicht mehr zu beobachten. Die Feststellung, daß bei den verhältnismäßig niedrig homologen Seifen Mizellbildung vorhanden ist, bietet gewisse Vorteile hinsichtlich einer sehr sicheren Bestimmung der Mizellbildungskonzentration, da diese erst bei hohen Konzentrationen auftritt und dadurch die einleitend hervorgehobene Intensitätsschwierigkeit entfällt. Wir haben daher die röntgenographische Mizellbildungskonzentration zunächst bei Natriumkapronat und bei Natriumvaleriat eingehender untersucht.

Natriumkapronat. Im Gegensatz zum Natriumoleat eignet sich beim Natriumkapronat für die Bestimmung der Mizellbildungskonzentration nicht die Interferenz $d = 4{,}4$ Å, sondern die Interferenz der langen Periode ($d = 22{,}4$ Å), da mit abnehmender Konzentration die Breite dieser Interferenz gut erhalten bleibt, während die Breite der Interferenz $d = 4{,}4$ Å schnell unscharf wird. Dies ist im Zusammenhang mit den früheren Überlegungen[18]) darauf zurückzuführen, daß die Kapronatmizelle mit abnehmender Konzentration zunächst nicht in Richtung der langen Periode, sondern in Richtung des Seitenabstandes der Fettsäuremoleküle abgebaut wird (Stäbchen statt Blättchen).

Gemäß Tabelle V liegt die röntgenographisch ermittelte kritische Konzentration beim Natriumkapronat bei 20 bis 22 Gew.-Proz. (1,5 bis 1,67 n).

Natriumvaleriat. Bei diesem Salz ist im Gebiet höherer Konzentrationen nur die der langen Periode entsprechende Interferenz $d = 17{,}6$ Å zu erkennen, während die Interferenz des Seitenabstandes auch bei der gesättigten Lösung (29,5 Proz., 2,58 n) nicht beobachtet werden kann.

[18]) K. Heß und J. Gundermann, loc. cit. Seite 1806 und 1807.

Tabelle V. Untersuchung der Mizellinterferenzen $d = 22{,}4$ Å und $d = 4{,}4$ Å von Natriumkapronat in Abhängigkeit von der Konzentration.

Konz. Gew.-Proz.	Geschätzte Intensität von Ring $d = 22{,}4$ Å	Interferenzring $d = 4{,}4$ Å geschätzte Intensität	geschätzte Breite
33,5	stark	mittel	breit
30	mittel	schwach	breit
27	schwach	sehr schwach	sehr breit
24	schwach	kaum erkennbar	in Wasserring übergehend
22	praktisch nicht mehr vorhanden		
20	bestimmt nicht vorhanden		

Tabelle VI. Zusammenstellung der röntgenographischen Eigenschaften von homologen Seifen (röntgenographische Mizellbildungskonzentration, Netzebenenabstände der Lösungen und der festen Seifen, wahrscheinliche Zahl der Wassermoleküle in den Seifenmizellen).

Seifenart	Anzahl der C-Atome	röntgenographische Mizellbildungskonzentration bei Gew.-%	Mizellinterfrerenzen der Lösungen: Konzentration der untersuchten Lösung in Gew.-%	kurze Periode in Å	lange Periode in Å	feste Seife lange Periode in Å	berechnete Länge des Doppelmoleküls in Å	Δd ($d_{Lösung} - d_{fest}$) in Å	ΔV (19,5 Å² [Grundfl.] × Δd) in Å³	Zahl H_2O auf ein Doppelmolekül
Na-Butyrat	4	—	31,5	—	—	—	12,1			
Na-Valeriat	5	26—27	29,5	—	17,6	15,4	14,7	2,2	43	1
Na-Capronat	6	20—22	33,5	$4{,}3_3$	22,4	17,2	17,1	5,2	101	3
Na-Heptylat	7	—	29,4	$4{,}4_0$	24,6	19,2	19,6	5,4	105	3
Na-Caprylat	8	—	28,5	$4{,}4_7$	30,0	22,4	22,1	7,6	148	5
Na-Nonylat	9	—	26,5	$4{,}3_7$	31,6	23,0	24,7	8,6	168	6
Na-Kaprinat	10	—	27,4	$4{,}4_0$	37,7	26,8	27,2	10,9	212	7
K-Laurat	12	—	33,4	—	43,5	29,5	32,2	14,0	273	9
Na-Oleat	18	4—5?	16,85	$4{,}4_0$	80	*)	—	—	—	—
„Na-Oleat" verändert . . .	?	6	33	4,5	48	—	—	—	—	—
dodezylschwefelsaures Na . .	12	4—5?	28,5 übersätt.	$4{,}4_2$	47,2	*)	—	—	—	—
Na-Palmitat (70°) (J. Stauff)	16	<7	—	—	—	—	—	—	—	—

*) Über die Verhältnisse bei Na-Oleat und dodezylschwefelsaurem Natrium wird später berichtet.

Die Interferenz ist bei einer Konzentration von 27,5 Proz. noch schwach vorhanden (allerdings nicht mehr ausmeßbar) und bei 25 Proz. völlig verschwunden. Die röntgenographische Mizellbildungskonzentration von Natriumvaleriat dürfte bei 26 bis 27 Proz. (2,24 bis 2,35 n) liegen.

Die Mizellinterferenzen von Seifenlösungen der gesättigten Fettsäuren. Von den übrigen höheren gesättigten Homologen haben wir zunächst nur die Netzebenenabstände der Mizellinterferenzen der konzentrierten Lösungen bestimmt und die gefundenen Werte im Vergleich mit den entsprechenden Werten im festen Zustand in Tabelle VI zusammengestellt. Die d-Werte für die lange Periode der Seifenlösungen steigen mit zunehmender Kettenlänge stetig an[19]). Vergleicht man diese Werte mit den entsprechenden Netzebenenabständen der festen Seifen, dann ergibt sich, daß die langen Perioden der gelösten Mizelle stets größer als die der festen Seifen sind. Dieses Ergebnis erscheint uns sehr bemerkenswert, da daraus hervorgeht, daß der Kristallbau der gelösten Mizelle in keinem Fall mit dem Kristallbau der festen Seife übereinstimmt[20]). Da die Netzebenenabstände der festen Seifen schon mit der berechneten Länge der Doppelmoleküle (vgl. Spalte 9 in Tabelle VI) übereinstimmen, stehen die Molekülketten in den festen Seifen senkrecht zur Basis, so daß die größere Periode der gelösten Mizelle nicht dadurch erklärt werden kann, daß beim Übergang der festen Mizelle in die Lösung die Ketten aus einer Schräglage in eine senkrechte Lage übergehen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Vergrößerung der Längsperiode der Seifenmizelle durch Einbau von Wasser verursacht ist, eine Annahme, die

[19]) Über weitere Einzelheiten wird an anderem Ort berichtet.

[20]) Auch die Dichte der gelösten Mizelle unterscheidet sich von der der festen Seife.

wir hiermit zur Diskussion stellen. Nimmt man die von Thiessen und Spychalski[20a]) für feste Seifen gegebene unpolare Anordnung der Seifenketten im Kristall auch für die Mizelle als gegeben an, so liegt es nahe, das Wasser zwischen den Natriumebenen anzuordnen. Berücksichtigt man bei den verschiedenen Seifen den Unterschied Δd in der Längsperiode für die feste Seife und die gelösten Mizelle, dann würden sich aus der berechneten Volumvergrößerung je Seifen-Doppelmolekül für diese Einlagerung die in Tabelle VI angegebenen Zahlen von Wassermolekülen ergeben. Dabei ist als Raumbedarf für 1 Molekül H_2O der sich aus der Dichte ergebende Wert von etwa 29,7 Å^3 eingesetzt worden.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung hat J. Stauff[21]) auch über den röntgenographischen Nachweis von Mizellen bei Natriumpalmitat-Lösungen berichtet. J. Stauff findet, daß bei 70° Natriumpalmitatlösungen noch bei einer Konzentration von 0,25 n (7 Gew.-Proz.) deutlich Interferenzen auftreten, so daß die röntgenographische Mizellbildungskonzentration etwas unterhalb dieses Wertes anzunehmen ist. Der Stauff'sche Wert ist in Tabelle VI mit aufgenommen worden.

Dodezylschwefelsaures Natrium. In den konzentrierten wässerigen Lösungen dieses Salzes erkennt man ebenfalls zwei Kristallinterferenzen, die dem seitlichen Kettenabstand entsprechende mit $d = 4{,}4$ Å und die Interferenz der Längsperiode mit $d = 47$ Å. Mit abnehmender Konzentration wird die der langen Periode entsprechende Interferenz sehr rasch breit und unscharf. Die Interferenz $d = 4{,}4$ Å ist bei 5proz. Lösung, wenn auch äußerst schwach, doch noch erkennbar. Als röntgenographische Mizellbildungskonzentration käme danach 4 bis 5 Proz. (0,14 bis 0,18 n) in Frage. Wie bei Natriumoleat kann die Deutung dieser Konzentration als Mizellbildungskonzentration nur mit Vorbehalt gegeben werden, da die Konzentration verhältnismäßig niedrig ist.

4. Folgerungen.

Die Mizellbildungskonzentration im Zusammenhang mit Viskosität, Röntgendiagramm, Dichte und anderen Eigenschaften.

Natriumkapronat. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität läßt namentlich in der Darstellung $1/[\eta] = f(c)$ eine ziemlich scharfe Änderung der Viskositätsabhängigkeit bei 19Gew.-Proz. erkennen. Die Dichte-Kurve zeigt bei 20,5 Proz. einen deutlichen Knick. Die röntgenographische Mizellbildungskonzentration liegt bei 20 bis 22 Proz. Die durch die drei Methoden bestimmten kritischen Konzentrationen stimmen also bei Natriumkapronat vorzüglich überein, so daß kein Zweifel besteht, daß eine Änderung des Lösungszustandes zwischen 19 und 20,5 Proz. erfolgt. Während Viskosität und Dichte eine genauere Festlegung der Lage der kritischen Konzentration ermöglichen, geht aus dem Röntgenbefund eindeutig hervor, daß die dieser kritischen Konzentration entsprechende Änderung des Lösungszustandes in einer Bildung von kristalliñen Mizellen besteht.

Bemerkenswert ist ferner, daß in der Kurve für die Dichte-Abhängigkeit ein weiterer Knick bei 10 Gew.-Proz. (0,74 n) auftritt. Bei dieser Konzentration erkennt man in der Viskositätskurve keine Änderung. Der Knick in der Dichte-Kurve ist aber so deutlich, daß wir nicht zweifeln möchten, daß auch bei dieser Konzentration noch irgendeine Änderung im Lösungszustand erfolgt, um so mehr, als gemäß Fig. 3 bei derselben Konzentration die Konzentrationskurve für den Brechungsindex einen Knick aufweist und die Konzentrationskurve für die Oberflächenspannung ein Minimum zeigt. Die Änderung des Lösungszustandes bei 10 Proz. läßt sich also durch drei verschiedene Eigenschaften nachweisen[22]). Mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit herangezogenen Untersuchungsmethoden ist eine sichere Deutung der beiden Lösungszustände von 0 bis 10 und von 10 bis 20 Proz. nicht zu geben (unterhalb 10 Proz. molekulare Lösung, zwischen 10 und 20 Proz. Fall 2 oder 3 entsprechend den Ausführungen auf S. 45).

Zu den Ergebnissen der Messungen von Dichte und Brechungsindex ist noch Folgendes zu bemerken. Da die Molrefraktion

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho}$$

einen Zusammenhang beider Größen gibt, die wenig von dem Aggregatzustand abhängt, ist zu erwarten, daß R einen glatten Verlauf in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt. Aus Fig. 7 geht die gradlinige Abhängigkeit von R 12 der Lösung vom Molenbruch hervor;

$$f = \frac{1}{1 + \frac{Ms}{Mw} \cdot \frac{1 - c_g}{c_g}}$$

[20a]) Thiessen und Spychalski, Z. physikal. Chem. (A) **156**, 453 (1931).

[21]) J. Stauff, Naturwiss. **27**, 213 (1939).

[22]) Vgl. Abb. 7 sowie auch die Ergebnisse bei den alkylschwefelsauren Salzen von A. Lottermoser und F. Stoll, Kolloid-Z. **63**, 49 (1933) sowie neuerdings W. Kimura und H. Taniguchi, J. Soc. chem. Ind. Japan **42**, 89 B, 95 B (1939).

M_S = Molekulargewicht der Seife, M_W = Molekulargewicht des Wassers (18), c_g = Konzentration in Gew.-Proz. Es ergibt sich, daß die festgestellte Änderung des Brechungsindex ausschließlich durch die Änderung der Dichte bedingt ist und somit zur Feststellung einer Änderung der Dichte mit herangezogen werden kann.

Natriumoleat. Die Viskositätskurve dieses Salzes zeigt einen Steilanstieg kurz oberhalb 7 Proz. Die röntgenographische Mizellbildungskonzentration wäre nach den obigen Feststellungen zwischen 4 und 5 Proz. anzunehmen, wenn sie als solche angesprochen werden darf. Die früher von M. Ulmann[23]) ermittelte Dichte-Kurve läßt keine Änderung der Dichte bei 5 Proz. erkennen, wohl aber findet er bei 0,9 Proz. und 0,03 Proz. eine Änderung des Dichteverlaufes. Die Dichten sind unterhalb 1,2 Proz. mit der Schwebemethode (Moser-Apparat), oberhalb 1,2 Proz. mit dem Pyknometer bestimmt worden. Beide Knicke erinnern an den Dichteverlauf bei Natriumkapronat, und es erhebt sich die Frage, ob sie gleichen Ursachen zuzuschreiben sind. Es ist denkbar, daß bei 0,9 Proz. die Bildung kristalliner Mizellen beginnt, die sich aber im Röntgenbild und in der Viskositätskurve erst bei 5 Proz. bemerkbar machen. Es führen also beim Natriumoleat die drei Methoden nicht zu einer so guten Übereinstimmung der Werte für die kritische Konzentration wie beim Natriumkapronat; aber diese Unstimmigkeit kann an der zu geringen Empfindlichkeit der Röntgen- und Viskositätsmethode liegen. Anderseits ist die Genauigkeit der pyknometrischen Dichtemessung bei den Oleatlösungen geringer als z.B. bei den Kapronatlösungen, da die absolute Änderung der Dichte sehr viel geringer ist. Der Knickpunkt der Dichtekurve bei 1 Proz. könnte sich bei Erhöhung der Meßgenauigkeit möglicherweise noch verschieben.

Dodezylschwefelsaures Natrium. Nach den Röntgenuntersuchungen könnte bei 4 bis 5 Proz. die Bildung von kristallinen Mizellen gefolgert werden. Aber weder Dichte- noch Viskositätskurve lassen bei dieser Konzentration eine Änderung ihres Verlaufes erkennen.

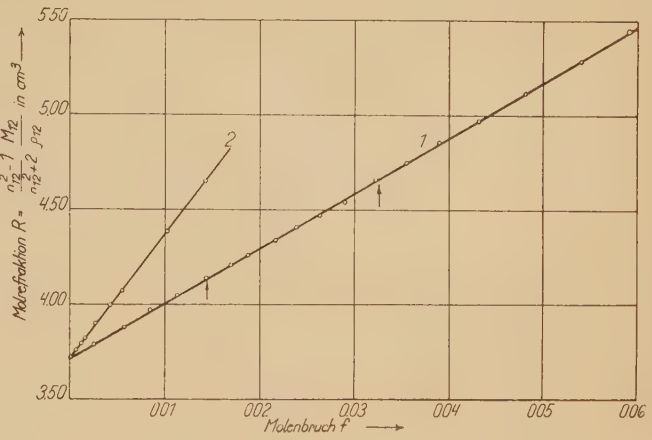


Fig. 7. Molrefraktion der Lösungen von Natriumkapronat (Kurve 1) und Natriumdodezylat (Kurve 2) in Abhängigkeit vom Molenbruch.

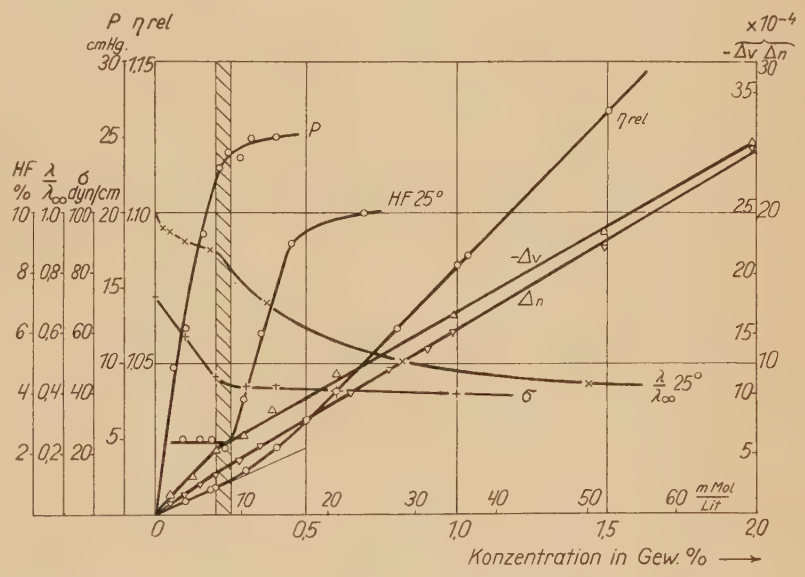


Fig. 8. Beeinflussung von Lösungseigenschaften durch Mizellbildung für dodezylschwefelsaures Natrium bei 20° bzw. 25° C; HF = Hochfrequenzleitfähigkeit bei 20 m und 25° C (nach Messungen von Schmid und Larsen), P = osmotischer Druck, λ/λ_∞ = Leitfähigkeitskoeffizient (nach Messungen von A. Lottermoser und F. Püschel), σ = Oberflächenspannung, η_{rel} = relative Viskosität. Δv Änderung des spezifischen Volumens, Δn Änderung des Brechungsindex.

Die Viskositätskurve (η_{rel}) zeigt gemäß Fig. 8 eine kritische Konzentration bei 0,25 Proz. Durch Heranziehung anderer Eigenschaften wie Leitfähigkeit (λ/λ_∞) und Hochfrequenzleitfähig-

[23]) M. Ulmann, Z. physik. Chem. Abt. A **182**, 18 (1938).

keit (HF)[24]), Oberflächenspannung (σ)[25]) spezifisches Volumen v, Brechungsindex n und besonders osmotischer Druck (P)[26]) wird diese ausgezeichnete Konzentration als eine Mizellbildungskonzentration bestätigt[27]). Das bisherige experimentelle Material reicht aber nicht aus, um zu entscheiden, ob die bei dieser Konzentration auftretenden Mizellen kristalliner Natur sind oder nicht. Es soll die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß zwischen 0,25 Proz. und 4 bis 5 Proz. noch ein Lösungszustand existiert (gittermäßig ungeordnete Mizelle), der von dem oberhalb 4 Proz. liegenden (gittermäßig geordnete Mizelle) zu unterscheiden ist. Diese Möglichkeit würde mit der Folgerung J. Stauff's übereinstimmen, daß bei Natriumpalmitat zweierlei Mizellen vorhanden sind[28]).

Nach dem vielseitigen vorliegenden Versuchsmaterial sind dementsprechend bei dieser Seife folgende drei Lösungszustände zu unterscheiden: unterhalb 0,25 Proz. besteht vollständige Dissoziation des dodezylschwefelsauren Natriums in die Einzelionen (molekulare Lösung); oberhalb etwa 4 Proz. tritt sicher neben dem molekular gelösten Anteil noch ein aus kristallisierten Mizellen bestehender Anteil auf. Auch in dem Gebiet von 0,25 bis gegen 4 Proz. sind zweifellos Mizellen vorhanden, die aber entweder viel kleiner als die kristallinen Mizellen sind oder die gittermäßig ungeordnet aufgebaut sind (Fall 2 oder 3). Daß in diesem Gebiet Mizellen tatsächlich vorhanden sind, geht direkt aus Ultrafiltrationsversuchen hervor. Während bei 0,2 Proz. ein Konzentrationsunterschied zwischen Ultrafiltrat und Rückstand nicht feststellbar ist, tritt bei 1 Proz. ein Konzentrationsunterschied von etwa 1:2 auf.

Es ist bemerkenswert, daß auch bei den Leitfähigkeitsmessungen von O. R. Howell und H. G. B. Robinson[29]) etwa von derselben Konzentration ab ($\sqrt{n} = 0{,}3 = 3{,}3$ Proz.) die Äquivalentleitfähigkeit konstant bleibt, während von 0,25 bis 3,3 Proz. eine starke Abnahme besteht, woraus hervorgeht, daß dem in Frage stehenden Zwischengebiet der Charakter eines Übergangsgebietes zukommt.

Auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse an Natriumkapronat, Natriumoleat und dodezylschwefelsaurem Natrium scheint es berechtigt, die Schlußfolgerungen über die Mizellbildungskonzentration auch auf die homologen Seifen auszudehnen, bei denen bisher nur die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität gemessen wurde und der Nachweis kristalliner Mizellen bei hohen Konzentrationen erbracht wurde. Die in diesem Sinne in Tabelle III zusammengestellten Werte für die kritische Mizellbildungskonzentration c_k der homologen Seifen lassen sich nach einem von J. Stauff[30]) angegebenen Verfahren als $\lg c_k = f(n)$ [n = Anzahl der Ketten-Kohlenstoffatome] entsprechend Fig. 9 als gerade Linie wiedergeben. Aus Fig. 9 ergibt

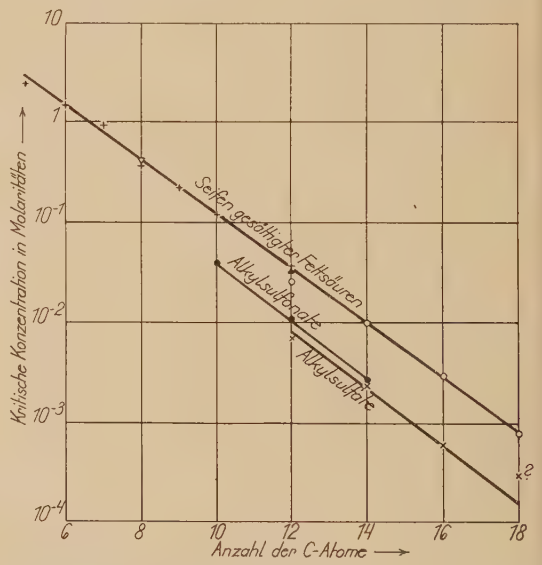


Fig. 9. Abhängigkeit der „kritischen Konzentration der Mizellbildung" (c_k) bei homologen Seifen von der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome für Viskosität (+), p_H (○ Messungen von J. Stauff bei 60°), Leitfähigkeit (× Messungen von A. Lottermoser und F. Püschel an Alkylsulfaten bei 60°, ● von Wrigth und Tartar an Alkylsulfonaten bei 60°) und Dichte (▽ Messungen von Davies und Bury bei 25° K-Caprylat, ▲ Messungen von Bury und Parry, Kaliumlaurat 25°).

[24]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1935); vgl. auch O. R. Howell und H. G. B. Robinson, loc. cit.; G. Schmid und E. C. Larsen, Z. Elektrochem. **44**, 651 (1938).

[25]) Über diese Bestimmungen wird von W. Philippoff bei anderer Gelegenheit näher berichtet.

[26]) K. Heß und L. Suranyi, Z. physik. Chem., im Druck.

[27]) Vgl. dazu auch R. M. Reed und H. V. Tartar, J. Amer. chem. Soc. **58**, 322 (1936); K. A. Wright und H. V. Tartar, J. Amer. chem. Soc. **61**, 544 (1939); K. A. Wright, A. D. Abbott, V. Sivertz, H. V. Tartar, J. Amer. chem. Soc. **61**, 548 (1939).

[28]) Anm. bei der Korrektur. Dichtemessungen bei höheren Konzentrationen von dodezylschwefelsaurem Natrium haben inzwischen einen schwachen Knick des Verlaufes der Dichtekurve bei etwa 3 Proz. ergeben. Somit sind ähnlich wie beim Natriumkapronat drei Lösungszustände zu erkennen.

[29]) R. R. Howell und H. G. B. Robinson, loc. cit.

[30]) J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **183**, 84 (1938).

sich dabei die gute Übereinstimmung der viskosimetrisch ermittelten Werte mit den Bestimmungen aus den anderen Eigenschaften. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Gerade für die Seifen parallel denen für die Alkylsulfonate und Alkylsulfate verläuft, die zum Teil bei höheren Temperaturen untersucht worden waren.

5. Schlußbetrachtung.

Die in der vorliegenden Untersuchung konzentrationsvariabler Systeme angewendeten Methoden, insbesondere Viskosität, Dichte und Röntgenographie führen zu der Folgerung, daß bei Seifen und seifenähnlichen Stoffen drei Lösungszustände existieren:

1. Gebiet molekularer Lösung,
2. Gebiet sehr kleiner bzw. gitterungeordneter Mizellen,
3. Gebiet kristalliner Mizellen.

In diese Auffassung lassen sich die von anderen Autoren mit anderen Methoden gewonnenen Ergebnisse widerspruchslos einordnen.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Upsala (Schweden) (Direktor: Prof. Dr. The Svedberg).

Über die Berechnung der Gestalt von Proteinmolekülen.

Von Alfred Polson (Upsala).[1, 1a]) (Eingegangen am 4. Juni 1939)

Die Gestalt der Teilchen in einer kolloiden Lösung stellt einen Faktor dar, der für eine Reihe von Eigenschaften bestimmend ist. In diesem Falle spielt der Dispersionsgrad der Sole nur eine sekundäre Rolle. Ein paar von diesen Eigenschaften seien beispielsweise angeführt:

Sole, deren Teilchen sehr langgezogene Gestalt haben, zeigen geringe Tendenz zur Kristallisation. Hands (1935) konnte zeigen, daß solche Sole, die die Viskosität stärker erhöhen als Serumalbumin, nicht kristallisieren. Starke Viskositätssteigerung ist aber, wie gezeigt werden wird, kausal mit dem Auftreten sehr langer Teilchen verknüpft.

Weiter ist zu erwähnen die Menge der von den Partikeln auf ihrer Gesamtoberfläche adsorbierten Substanz, die wiederum von der Gestalt der Teilchen abhängig ist.

Die mechanischen Eigenschaften z. B. der Viskosität, Koagulation, Diffusion und Sedimentation, welche sämtlich von dem Reibungskoeffizienten des Teilchens abhängen, werden durchweg von der Gestalt des Teilchens beeinflußt.

Es gibt nun verschiedene Methoden, mit deren Hilfe Schlüsse auf die Gestalt der Kolloidteilchen möglich sind. Zunächst seien ein paar optische Methoden erwähnt.

Bei einem Sol, welches anisodimensionale Partikeln enthält, steigt die Intensität des abgebeugten Tyndall-Lichtes, sobald das Sol bewegt wird, während ein System mit isodimensionalen Teilchen bei gleicher Behandlung keinen Unterschied im Tyndall-Licht zeigt. (Diesselhorst, Freundlich, Leonhardt; 1915). Die Erklärung für diese Erscheinung liegt darin, daß die anisodimensionalen Partikeln sich in der Bewegungsrichtung der Lösung orientieren.

Weiterhin ist es möglich, aus dem Depolarisationsfaktor des Tyndall-Lichts zu erkennen, ob die beobachteten Kolloidteilchen sphärische Gestalt besitzen oder nicht. Das von sphärischen Teilchen abgebeugte Licht ist vollkommen polarisiert, vorausgesetzt, daß die Größe der Teilchen klein im Vergleich zu der Wellenlänge und das Sol sehr verdünnt ist. Ist das Streulicht teilweise depolarisiert bei hinreichender Verdünnung des Sols, so sind die Teilchen nicht kugelförmig (Gans 1921, Lange 1928).

Eine andere sehr wichtige optische Methode ist die Beobachtung der Strömungsdoppelbrechung. Ein Sol mit isodimensionalen Teilchen zeigt beim Strömen in einer Richtung oder beim Rühren keine Doppelbrechung, während ein solches mit anisodimensionalen Partikeln unter gleichen Bedingungen Doppelbrechung aufweist. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich die Teilchen parallel zueinander in der Strömungsrichtung anordnen (vgl. Freundlich, Diesselhorst, loc. cit., Björnståhl 1924, Boehm, Signer 1931).

Das mechanische Verhalten kolloider Teilchen wird durch ihre Gestalt beträchtlich beeinflußt. So ist die Viskosität eines Sols sehr stark abhängig von der Gestalt seiner dispersen Partikeln. Wenn die Moleküle des Dispersionsmittels klein sind im Vergleich zu den Partikeln des dispersen Anteils, kann für unsolvatisierte sphärische Teilchen die Einstein'sche Gleichung in ihrer ursprünglichen oder einer abgeänderten Form Anwendung finden. Sind die genannten Bedingun-

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

[1a]) Aus der von der Universität von Stellenbosch angenommenen Dissertation zur Erlangung des Grades als Doctor of Science.

gen erfüllt, und es wird eine höhere Viskosität gefunden, als nach der Einstein'schen Gleichung zu erwarten war, dann sind die Teilchen entweder nicht kugelförmig oder sie sind solvatisiert. Wir werden auf diesen Effekt in einem späteren Abschnitt zurückkommen, in welchem der Einfluß der Teilchengestalt auf die Viskosität mit mehr Einzelheiten diskutiert werden soll.

Wenn ein kugelförmiges Teilchen sich in einer Lösung bewegt, gilt die Gleichung von Stokes:

$$F = 6\,\pi\,r\,\eta\,\frac{dx}{dt},$$

worin F die Reibungskraft, η die Viskosität des Lösungsmittel, r den Teilchenradius und $\frac{dx}{dt}$ die Geschwindigkeit der Partikel darstellt.

So ergibt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\,r^2\,(\varrho' - \varrho'')\,g}{9\,\eta},$$

darin ist ϱ' die Dichte des Teilchens, ϱ'' die Dichte des umgebenden Mediums und g die auf das Teilchen ausgeübte Kraft.

Wenn nun ein Teilchen von bekanntem Volumen und Dichte eine kleinere Sedimentationsgeschwindigkeit zeigt, als sich aus der obigen Gleichung berechnen läßt, kann man annehmen, daß es anisodimensional ist, wenn es nicht gerade eine Ladung trägt (Tiselius 1932) oder auch stark hydratisiert ist.

Svedberg und Sjögren (1929) konnten als erste zeigen, daß in der Beziehung zwischen dem — vermittels der Ultrazentrifuge bestimmten — Molekulargewicht und der Sedimentationsgeschwindigkeit ein Maß für die Abweichung von der Kugelgestalt gegeben ist. Das Verhältnis ist also folgendes:

$$\frac{\frac{M\,(1 - V\varrho)}{s}}{6\,\pi\eta N\left(\frac{3\,MV}{4\,\pi N}\right)^{1/3}} = \frac{f}{f_0}. \qquad (1)$$

M ist das Molekulargewicht, N die Avogadrosche Zahl, s stellt die Sedimentationskonstante dar, während f die Reibungskonstante des Teilchens und f_0 die Reibungskonstante eines sphärischen Moleküls bedeutet, das die gleiche Masse besitzt. f/f_0 hat somit für ein kugelförmiges Molekül den Wert 1. Eine Abweichung von der sphärischen Gestalt ergibt in der obigen Gleichung eine Verhältniszahl, welche größer als 1 ist. Sind s oder M bekannt, kann derselbe Faktor aus Diffusionsmessungen erhalten werden. Die Diffusionskonstante eines Teilchens von beliebiger Gestalt ist gegeben durch die Gleichung:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{f}.$$

Die Diffusionskonstante eines kugelförmigen Teilchens ergibt sich zu:

$$D_0 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{f_0}.$$

Durch Division erhält man daraus:

$$D_0/D = f/f_0.$$

Wenn also ein Teilchen von bekanntem Molekulargewicht und Dichte einen Wert für den Faktor f/f_0 hat, der größer als 1 ist, dann ist es entweder nicht kugelförmig oder solvatisiert. Jedoch sei gleich hier festgestellt, daß aus dem Wert des Ausdrucks f/f_0 keinerlei Schlüsse darauf gezogen werden können, welche Gestalt im einzelnen das Teilchen besitzt. Jede vorstellbare Abweichung von der kompakten unsolvatisierten Kugelgestalt wird den Wert des Quotienten erhöhen. Immerhin erwies es sich als vorteilhaft, die Proteinmoleküle als langgestreckte Rotationsellipsoide anzunehmen. Diese Annahme wird dadurch gerechtfertigt, daß sie eine Erklärung dafür ermöglicht, in welcher Weise die Proteinmoleküle in alkalischer oder saurer Lösung in Teile von niederem Molekulargewicht gespalten werden. Zur Berechnung der Gestalt von Proteinpartikeln fanden Diffusionsdaten in Verbindung mit Ergebnissen aus Ultrazentrifugierungsversuchen Anwendung. Es gilt die Gleichung von Einstein-Sutherland für die Diffusionskonstante eines kugelförmigen Teilchens von kolloiden Ausmaßen (Sutherland 1905, Einstein 1905, Westgren 1914).

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\,\pi\,r\,\eta}$$

Für die Diffusion ellipsoider Teilchen wurden Gleichungen abgeleitet von Herzog, Illig und Kudar (1933) und von Perrin (1936). Ihren Arbeiten wurden die folgenden Gleichungen entnommen. Für längliche ellipsoide Teilchen gilt

$$f/f_0 = \frac{\sqrt{1 - \varrho^2}}{\varrho^{2/3} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \varrho^2}}{\varrho}} \quad (\varrho < 1). \qquad (2)$$

Für abgeplattete ellipsoide Teilchen gilt

$$f/f_0 = \frac{\sqrt{\varrho^2 - 1}}{\varrho^{2/3}\,\mathrm{arc\,tg}\,\sqrt{\varrho^2 - 1}} \quad (\varrho > 1).$$

Darin ist $\varrho = \frac{b}{a}$, b gleich dem Radius am Äquator und a gleich der halben Länge der Rotationsachse. In Tabelle I[2]) sind Zahlwerte von f/f_0 für $\varrho < 1$ und $\varrho > 1$ gegeben. Die Veränderlichkeit von f/f_0 mit ϱ findet sich in Fig. 1 A und B. Diese Kurven sind insofern praktisch, als sie eine einfache

[2]) Diese Figuren und Tabellen, welche von The Svedberg und Kai O. Pedersen (1939) zusammengestellt wurden, hat Herr Dr. Kai O. Pedersen dem Verfasser in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Tabelle I. Änderung von f/f_0 mit dem Achsenverhältnis bei gestreckten und abgeplatteten Rotationsellipsoiden.

$f/f_0 = \frac{\sqrt{1-\varrho^2}}{\varrho^{2/3} \ln \frac{1+\sqrt{1-\varrho^2}}{\varrho}}$		$f/f_0 = \frac{\sqrt{\varrho^2-1}}{\varrho^{2/3} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\varrho^2-1}}$	
1,0	1,000	1,0	1,000
1,2	1,003	1,2	1,003
1,4	1,010	1,4	1,010
1,6	1,020	1,6	1,019
1,8	1,031	1,8	1,030
2,0	1,044	2,0	1,042
3,0	1,112	3,0	1,105
4,0	1,182	4,0	1,163
5,0	1,255	5,0	1,224
6,0	1,314	6,0	1,277
7,0	1,375	7,0	1,326
8,0	1,433	8,0	1,374
9,0	1,490	9,0	1,416
10,0	1,543	10,0	1,458
12,0	1,645	12,0	1,534
14,0	1,739	14,0	1,604
16,0	1,829	16,0	1,667
20,0	1,996	20,0	1,782
25,0	2,183	25,0	1,908
30,0	2,356	30,0	2,070
35,0	2,518	35,0	2,119
40,0	2,668	40,0	2,212
50,0	2,946	50,0	2,375
60,0	3,201	60,0	2,518
70,0	3,438	70,0	2,648
80,0	3,638	80,0	2,765
90,0	3,867	90,0	2,873
100,0	4,067	100,0	2,974

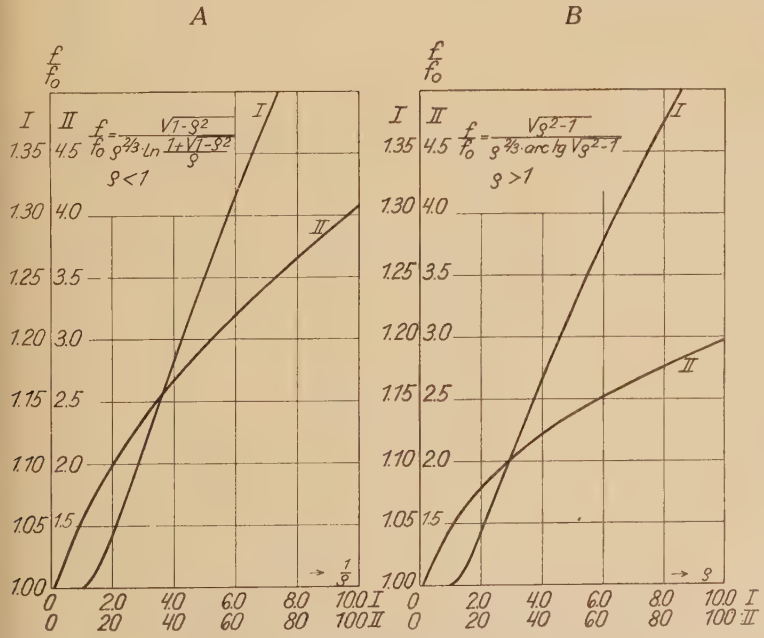


Fig. 1. Die beiden Diagramme zeigen die Änderung von f/f_0 mit dem Achsenverhältnis bei Rotationsellipsoiden. Diagramm *A* entspricht gestreckten, Diagramm *B* abgeplatteten Ellipsoiden.

Möglichkeit zur Berechnung des Achsenverhältnisses der Proteinteilchen bieten, wenn f/f_0 aus Diffusionsversuchen oder Beobachtungen mit der Ultrazentrifuge bekannt ist.

Wenn die Teilchen hydratisiert vorliegen, erhält man für $\frac{b}{a}$ einen Wert, der größer ist als beim nicht hydratisierten Teilchen. Wie stark die Hydratation der Partikeln ist, ist zur Zeit noch völlig ungeklärt.

Ein Wert von f/f_0, der größer ist als 1, kann sich ebensogut auf andere Weise deuten lassen, auch wenn das Teilchen nicht hydratisiert ist, doch wird jede denkbare Abweichung von der kompakten Kugelgestalt einen Wert von f/f_0 über 1 ergeben.

Trotz der Schwierigkeiten, die sich aus der Annahme einer definierten Gestalt für die Proteinpartikeln ergaben, erwies es sich doch als vorteilhaft, sich die Proteinmoleküle als langgezogene Rotationsellipsoide vorzustellen. Diese Annahme ist bis zu einem gewissen Grade gerechtfertigt durch die Tatsache, daß sie eine Erklärung für die Art und Weise bietet — wie bereits erwähnt — wie sich die Proteinteilchen in alkalischer oder saurer Lösung in Partikeln niederen Molekulargewichts spalten.

Svedberg (1934) und Mitarbeiter konnten feststellen, daß Größe und Gestalt mancher Proteine von der Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels abhängig sind. Die Proteine zeigen gewöhnlich innerhalb eines bestimmten, als p_H-Stabilitätsgebiet bezeichneten Bereichs konstante Sedimentationsgeschwindigkeit.

Außerhalb dieses p_H-Gebietes spalten sich die Moleküle in kleinere oder ändern auch ihre Gestalt (vgl. die Ergebnisse an Laktoglobulin, Lamm und Polson 1936, Pedersen 1936). Eriksson-Quensel (1938) konnte beobachten, daß bei Phykozyan das Verhältnis von f zu f_0 sich von 1,2 nach 1,4 verschiebt, sobald durch Dissoziation die Moleküle halbiert wurden. Vom gleichen Verfasser wurde festgestellt, daß f/f_0 bei Helix pomatia vor der Dissoziation den Wert 1,2 besaß, danach jedoch 1,9; die Größe der

dabei entstandenen neuen Moleküle betrug nur ein Achtel der ursprünglichen (Svedberg, Eriksson-Quensel 1936).

Wenn nun einmal angenommen wird, daß die Proteinmoleküle längliche Rotationsellipsoide darstellen, dann lassen sich über die Aufspaltung dieser Moleküle in kleinere naheliegende Aussagen machen.

In der Tabelle II sind die Ergebnisse der Messung von f/f_0 wiedergegeben, die an einer Anzahl von Proteinen und deren Dissoziationsprodukten durchgeführt wurden. Daneben sind noch die Achsenverhältnisse $\left(\frac{b}{a}\right)$ und die Längen (b) aufgeführt, die aus dem Achsenverhältnis und dem Volumen eines Ellipsoids berechnet wurden.

Tabelle II. Der Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration auf Größe und Achsenverhältnis von Proteinmolekülen.

Protein	p_H	Molek.-Gew.	f/f_0	$\frac{b}{a}$	$b \cdot 10^7$ cm
Phykozyan	5,4	269000	1,195	4,17	11,1
Phykozyan	7,5	131000	1,375	6,9	12,3
Eledone moschata Hämozyanin	6,67	2791000	1,393	7,14	35,6
Eledone moschata Hämozyanin	11,6	440000	1,975	19,60	36,6
Helix pomatia Hämozyanin	6,67	6630000	1,241	4,76	35,2
Helix pomatia Hämozyanin	8,6	813000	1,88	16,7	40,3
Helix nemoralis Hämozyanin	6,67	6560000	1,241	4,76	35,2
Helix nemoralis Hämozyan	8,6	798000	1,818	15,4	37,8
Rossia oweni	6,67	3316000	1,365	6,66	35,0
Octopus	6,67	2785000	1,383	7,04	34,3

Aus der Tabelle II geht hervor, daß die Aufspaltung der Proteinmoleküle in kleinere Moleküle gesetzmäßig verläuft. Wenn unsere Annahme bezüglich der Gestalt der Proteinmoleküle zutrifft, und wenn wir weiterhin den geringen Unterschied zwischen der Länge des ursprünglichen Moleküls und dem des Dissoziationsprodukts als Versuchsfehler ansehen, dann folgt daraus der Schluß, daß das ursprüngliche Molekül ein Kolloidteilchen darstellt, welches durch Assoziation der Primärteilchen oder Dissoziationsprodukte zustandekommt. Diese ordnen sich dabei so, daß die Längsachsen parallel zueinander liegen[3]). Das zeigt sich am besten im Falle der verschiedenen Hämozyanine, deren Molekulargewichte durchweg Vielfache von 400000 darstellen. Dieser Assoziationstyp der Primärteilchen ist um so wahrscheinlicher, als die freie Energie dabei ein Minimum erreicht (Buzágh 1936).

Die Viskosität der Proteinlösungen und ihre Beziehung zur Gestalt der Teilchen.

Die Viskosität von Proteinlösungen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, von denen hier nur die Arbeiten von Chick (1914), Chick und Martin (1913), Chick und Lubrzynska (1914) und Hands (1935) erwähnt seien.

Einstein (l. c.) war der erste, der eine hydrodynamische Beziehung zwischen dem Volumen der in Lösung befindlichen Substanz und der Viskosität der Lösung ableitete. Für starre sphärische Teilchen gab er die folgende Formel an:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\,G,$$

worin η/η_0 das Verhältnis zwischen der Viskosität der Lösung und der des Lösungsmittels bedeutet; G ist das Volumen gelöster Substanz in der Volumeinheit der Lösung.

Die eben erwähnte Formel gilt allerdings nicht für Teilchen, deren Form von der Kugelgestalt abweicht. Jeffery hat 1922 den Versuch gemacht, die Viskosität ellipsoider Partikeln quantitativ zu erfassen. Auf seinen Ergebnissen fußt Eisenschitz (1933), der für sehr langgestreckte Ellipsoide die folgende Formel ableitete:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = G\,\frac{1{,}15}{\pi} \cdot \frac{b/a}{\ln 2\,b/a}.$$

Darin bedeutet b/a das Verhältnis der langen Achse eines Ellipsoids zur kurzen. Wo. Ostwald (1927), W. Kuhn (1932) u. a. wiesen darauf hin, daß auch der Einfluß der Brown'schen Bewegung der Teilchen in Betracht gezogen werden müsse. Die Brown'sche Bewegung steht dem orientierenden Einfluß der hydrodynamischen Kräfte entgegen.

[3]) Die von Wrinch (1936/37) vorgeschlagene „Cyklol"-Theorie der Proteinstruktur gibt eine ziemlich gute Deutung der Proteineigenschaften im allgemeinen. Dagegen ist sie nicht imstande, die Zunahme des Ausdrucks f/f_0 bei den Proteinmolekülen als Folge einer p_H-Änderung oder eines Salzzusatzes zum Dispersionsmittel zu erklären.

Als erster Fall ist hier ein Zustand zu betrachten, in dem die Brown'sche Bewegung völlig fehlt. In einem solchen Falle sind die Partikeln durchweg in der Fließrichtung orientiert. Hierfür leitete Kuhn die folgende Formel ab

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\,G + \frac{\pi}{2}\,G\,\frac{b}{a}.$$

Darin bedeutet b die lange Achse und a die kurze.

Ist dagegen die Brown'sche Bewegung so stark, daß eine dauernde isotrope Anordnung der Teilchen zu erwarten ist, gilt nach Kuhn die Formel:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\,G + G/16\left(\frac{b}{a}\right)^2. \qquad (3)$$

Eisenschitz behandelte 1933 das gleiche Problem. Auf einer völlig anderen Linie der Beweisführung kam er zu einer sehr komplizierten Gleichung, die für sehr hohe b/a-Werte die folgende Form besitzt:

$$\eta/\eta_0 = 1 + \frac{G\,(b/a)^2}{15\,(\ln 2\,b/a - 3/2)}.$$

Aufgabe des Verfassers war es nun, die verschiedenen für die Viskosität von Kolloidteilchen vorgeschlagenen Formeln zu prüfen und zu finden, welche von diesen am besten mit der Berechnung der Teilchengestalten aus Daten der Diffusion, kombiniert mit den Messungen der Sedimentationswerte, übereinstimmt.

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration.

Nach Einstein (loc. cit.) ist die Viskosität einer Lösung eine lineare Funktion der Konzentration an Gelöstem, doch hat die Erfahrung gezeigt, daß bei Stoffen mit höherem Molekulargewicht, wie z. B. bei den Proteinen, diese Forderung niemals erfüllt ist (Chick, loc. cit., Chick und Lubrzynska, loc. cit.).

Smoluchowski fügte 1916 der Gleichung Einstein's einen weiteren Faktor hinzu. Die Gleichung nahm somit die Form an:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\,G + bG^k.$$

Eine praktischere und häufiger angewandte Formel für die Beziehung der Viskosität zur Konzentration ist die empirische Gleichung von Arrhenius aus dem Jahre 1887:

$$\eta/\eta_0 = a^n.$$

Hierin ist a eine Konstante und n die Konzentration der in Lösung befindlichen Substanz. Die Anwendbarkeit dieser Gleichung auf Proteinlösungen wurde 1924 von Loeb und später (1930) von Haugaard und Johnson gezeigt. Diese Gleichung ermöglicht es, aus der bekannten Viskosität bei einer beliebigen Konzentration die Viskosität bei jeder beliebigen anderen zu berechnen. Bei der Berechnung der Gestalt von Proteinmolekülen wurde die Beeinflussung der Viskosität bei unendlicher Verdünnung benützt, wo die Teilchen nicht gegenseitig aufeinander wirken. Der einfachste Weg, um zu diesem Wert zu gelangen, ist der, η/η_0 nach n zu differenzieren:

$$d\,(\eta/\eta_0)/dn = a^n \ln a,$$

bei der Konzentration Null $n = 0$

$$a^n = 1,$$

$$d\,(\eta/\eta_0)/dn = \ln a.$$

Die Viskositätsgleichung, die von Kuhn (loc. cit.) für stäbchenförmige Teilchen abgeleitet wurde, wird dann die folgende Form annehmen:

$$1 + \ln a = 1 + 2{,}5\,G + \frac{G}{x}\left(\frac{b}{a}\right)^2.$$

In diesem Spezialfalle bedeutet G das Gesamtvolumen des nicht hydratisierten Proteins in einer einprozentigen Lösung. Diese Gleichung hat bereits in Zusammenhang mit der Berechnung von Molekulargewichten von Proteinen aus Daten der Viskosität und Diffusion Verwendung gefunden (Polson 1936).

Die Bestimmung des Zahlfaktors in der Einstein'schen Gleichung.

Die Einstein'sche Gleichung wurde von Bancelin (1911) an Mastixsolen experimentell nachgeprüft. Er stellte dabei eine geringfügige Abweichung im Zahlfaktor fest, er fand nämlich 2,9 statt 2,5.

Hatschek, der 1910 die Viskosität bei sphärischen Teilchen theoretisch behandelte, konnte eine Gleichung ableiten, welche sich von der Einstein's nur im Hinblick auf den Zahlfaktor unterschied:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 4{,}5\,G.$$

Diese Gleichung Hatschek's stimmt, wie man später sehen wird, mit den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen sehr gut überein.

Beim Auftragen der Werte für Teilchengestalten, die aus den Diffusionsmessungen und dem bekannten Wert von entweder M oder der Sedimentationskonstanten berechnet wurden, gegen die Viskositätszunahme, stellte sich heraus, daß vermittels Extrapolation der so erhaltenen Kurve bis zum Werte $b/a = 1$ die Viskositätszunahme für ein Sol mit sphärischen Teilchen bestimmt werden konnte.

Tabelle III.

Protein	$1/G(\eta/\eta_0-1)/100$	b/a	$(b/a)^2$
Ovalbumin	0,0570	3,85	14,79
Serumalbumin . .	0,0652	4,95	24,5
Hämoglobin . . .	0,0535	3,77	14,22
Amandin.	0,0705	5,49	30,16
Octopus Hämoz. .	0,0902	7,04	49,57
Gliadin	0,1460	10,63	113,61
Homarus Hämoz. .	0,0640	5,33	28,43
Helix pomatia Hämoz.	0,0636	4,76	22,66
Serumglobulin . .	0,090	7,40	54,81
Thyroglobulin . .	0,099	7,70	59,3

Als bester Weg zur Durchführung der Extrapolation erwies es sich, den Wert des Ausdrucks $1/G\,(\eta/\eta_0-1)$ gegen $(b/a)^2$ aufzutragen. Die so erhaltene Gerade ließ sich leicht bis zu dem Wert von $b/a = 1$ extrapolieren.

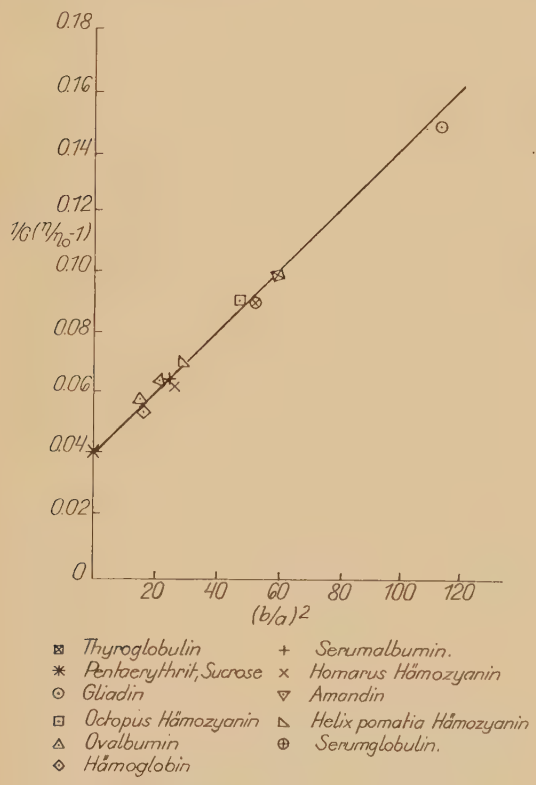


Fig. 2. Die Änderung von $\frac{1}{G}(\eta/\eta_0-1)$ mit $(b/a)^2$.

Wie aus der in Fig. 2 wiedergegebenen Kurve hervorgeht, erreicht für $b/a = 1$ der Ausdruck $1/G\,(\eta/\eta_0-1)$ den Wert 4,0. Schreibt man Gleichung (3) in der Form:

$$1/G\,(\eta/\eta_0-1) = x + y\,(b/a)^2,$$

so lassen sich die Werte von x und y dadurch empirisch finden, daß verschiedene Zahlwerte für die beiden Größen in der obigen Gleichung eingesetzt werden. Die so gefundenen Werte waren:

$$x = 4{,}0 \quad \text{und} \quad y = 0{,}098.$$

Die endgültige Formulierung der Gleichung für die Erhöhung der Viskosität durch ein Proteinteilchen bei unendlicher Verdünnung lautet dann:

$$1/G\,(\eta/\eta_0 - 1) = 4{,}0 + 0{,}098\,(b/a)^2,$$

oder

$$\eta/\eta_0 = 1 + 4{,}0\,G + 0{,}098\,G\,(b/a)^2 \qquad (4)$$

Darin ist $\eta/\eta_0 = 1 + \ln\alpha$.

In der Formulierung ist der Volumfaktor G gleich dem gesamten, von nicht hydratisiertem Protein in 1 ccm einer einprozentigen Lösung eingenommenen Volumen, also gleich dem durch 100 geteilten spezifischen Partialvolumen. In der Kuhn'schen Formel bedeutet G das Volumen des gesamten, in 1 ccm einer einprozentigen Lösung enthaltenen hydratisierten Proteins. Hier sei darauf hingewiesen, daß die beiden Gleichungen identisch werden, wenn das Proteinteilchen in der Lösung das 1,59fache seines Volumens entsprechend seinem spezifischen Partialvolumen einnimmt[4]):

$$\frac{4{,}0}{2{,}5} = 1{,}60 \quad \text{und} \quad \frac{0{,}098}{1/16} = 1{,}57.$$

Die in dieser Arbeit untersuchten Proteine bestätigen durchweg die Annahme Kuhn's, daß die Brown'sche Bewegung so stark sei, daß eine merkliche Orientierung als Folge des Strömungsgradienten im Viskosimeter verhindert wird. Die Erhöhung der Viskosität bei unendlicher Verdünnung ist ja auch $(b/a)^2$ proportional und nicht einfach b/a, was der Fall sein würde, wenn die Moleküle vollständig in der Strömungsrichtung orientiert wären. Dies erklärt vielleicht auch, weshalb manche Proteine — wie z. B. Ovalbumin (Boehm, Signer, loc. cit.) — in der Bewegung keine meßbare Strömungsdoppelbrechung zeigen, obwohl sie nach den Diffusions- und Ultrazentrifugen-Messungen als stäbchenförmig betrachtet werden müssen.

Der Einfluß der Ladung auf die Viskosität von Proteinpartikeln.

Es ist allgemein bekannt, daß außer dem Gesamtvolumen und der Gestalt die Ladung des Teilchens wesentlichen Einfluß auf die Viskosität eines Proteinsols hat. Beim isoelektrischen Punkt hat die Viskosität ein Minimum, mit zunehmender freier Ladung nimmt sie sehr rasch zu (Pauli, Valkó 1933).

[4]) Den Hinweis auf diesen Punkt verdankt der Verfasser Prof. The Svedberg und Dr. Kai O. Pedersen.

Der Einfluß der Ladung auf die Viskosität kann durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Neutralsalzen verringert werden. Für die Beziehungen zwischen Ladung und Viskosität lyophiler Kolloide existieren mehrere Theorien. Die Theorie von Smoluchowski (1916) deutet diese Erscheinung am besten (Kruyt und Lier 1929). Die Gleichung Smoluchowski's lautet wie folgt:

$$\eta = \eta_0\left(1 + 2{,}5\,G\left(1 + \frac{D\,\zeta}{x\,r^2\,\eta_0\,2\,\pi}\right)\right),$$

worin x = spezifische Leitfähigkeit der Lösung, r = Teilchenradius, D = Dielektrizitätskonstante und ζ = elektrokinetisches Potential der Doppelschicht ist.

Kruyt und Edelman (1932) konnten zeigen, daß die obige Gleichung zumindest qualitativen Wert besitzt. Durch Zusatz geringer Neutralsalzmengen zu Solen mit geladenen Stärketeilchen läßt sich die Viskosität auf Werte zurückführen, wie sie ungeladenen Partikeln entsprechen. Nach der Gleichung von Smoluchowski könnte ein Zustand mit $\zeta = 0$ durch Zusatz von 30 Milliäquivalent Neutralsalz pro Liter erreicht werden. Je höher die Wertigkeit des Anions ist, um so stärker ist auch seine viskositätsverringernde Wirkung. Diese ist bei den Salzlösungen ebenso groß wie ihr Einfluß auf den osmotischen Druck. Bei dem hohen Salzgehalt von 0,2 m NaCl-Lösung kann dieser Elektro-Viskositäts-Effekt niemals erwartet werden.

Um den Einfluß von Elektrolyten auf die Viskosität von Proteinsolen zu untersuchen, wurde die Viskosität von Ovalbumin einmal beim isoelektrischen Punkt (beim p_H 4,6) und anderseits beim p_H 6,67 gemessen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle IV.

Tabelle IV. Die Viskosität von Ovalbumin in Lösungen mit verschiedenem p_H.

Proteingehalt in 100 ccm Sol	Lösungsmittel	p_H	η/η_0
3,7	0,02 m CH_3COOH		1,175
1,85	0,02 m $NaOOCCH_3$	4,56	1,084
0,925	0,2 m NaCl		1,040
3,7	0,01 m KH_2PO_4		1,170
1,85	0,01 m Na_2HPO_4	6,67	1,083
0,925	0,2 m NaCl		1,039

Aus der Tabelle IV geht eindeutig hervor, daß die Viskosität von Ovalbuminsolen nicht von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, wenn die Ionenstärke der Lösung hoch ist.

Strukturviskositätseffekte.

Sole, welche sehr langgestreckte stäbchenförmige Kolloidteilchen enthalten, wie die Polystyrole (Staudinger 1932), zeigen als Viskositätsanomalie die sogenannte Strukturviskosität. Je nach der bei der Messung in der Kapillaren herrschenden Fließgeschwindigkeit erhält man verschiedene Viskositätswerte. Das Gesetz von Hagen-Poiseuille gilt nicht für solche Substanzen. Um nun festzustellen, ob auch bei Proteinlösungen solche Effekte auftreten, wurden folgende Untersuchungen vorgenommen:

Gearbeitet wurde mit demjenigen Protein, welches von allen hier gemessenen das größte Achsenverhältnis zeigte, nämlich Hämozyanin von Helix pomatia beim p_H 9,8. Wenn irgendein Protein eine Abweichung vom Gesetz von Hagen-Poiseuille zeigen sollte, dann müßte es dieses sein. Um die Viskosität bei höheren Fließgeschwindigkeiten messen zu können, war das Viskosimeter mit einer Druckflasche verbunden, die ein Wassermanometer trug. Zunächst wurden die Auslaufzeiten für Wasser bei verschiedenen Drucken bestimmt, dann die für Proteinlösungen bei den gleichen Drucken. Die Tabelle V enthält die bei den verschiedenen Drucken erhaltenen Viskositätswerte.

Tabelle V.

Lösungsmittel: 0,066 m Na_2CO_3,
0,034 m $Na_2B_4O_7$,
0,2 m NaCl.

p_H: 9,8.
Proteinkonzentration: 1,2 Proz.

Manometerdruck in mm Wassersäule	Viskosität des Proteinsols η/η_0
277	1,177
228	1,172
156	1,171
0	1,172

Aus der Tabelle V geht wohl deutlich genug hervor, daß sich die Viskosität der Proteinlösung bei der Konzentration 1,2 Proz. nicht mit der Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare ändert.

Viskositätsmessungen an verschiedenen Proteinen.

In der Tabelle VI sind die Ergebnisse einiger Viskositätsmessungen an verschiedenen Proteinen wiedergegeben.

Tabelle VI.

Konz. in g/100 ccm	Lösungsmittel	η/η_0	$d(\eta/\eta_0)/dn$
	Ovalbumin.		
1	0,2 m NaCl	1,043	0,0420
2		1,089	0,0422
3		1,140	0,0435
4		1,190	0,0432
5		1,240	0,0428
		Mittelwert:	0,0427
	Laktoglobulin.		
1	0,2 m NaCl	1,046	0,0450
2		1,095	0,0453
3		1,145	0,0451
4		1,195	0,0446
5		1,246	0,0445
		Mittelwert:	0,0449
	Homarus Hämozyanin		
0,875	0,4 m NaCl	1,043	0,0479
1,75		1,085	0,0467
3,50		1,180	0,0473
		Mittelwert:	0,0473
	Gliadin.		
0,5	61 Vol.-Proz. Alkohol	1,053	0,1032
1,0		1,110	0,1043
2,0		1,240	0,1075
3,0		1,370	0,1048
		Mittelwert:	0,1049
	Amandin.		
1	1 m NaCl	1,055	0,0535
2		1,111	0,0520
3		1,164	0,0518
4		1,23	0,0528
		Mittelwert:	0,0525
	Thyroglobulin.		
1	0,02 m KH_2PO_4	1,072	0,0679
2	0,02 m Na_2HPO_4	1,15	0,0698
3	0,2 m NaCl p_H 6,7	1,238	0,0712
4		1,336	0,0730
5		1,445	0,0714
		Mittelwert:	0,0710
	CO-Hämoglobin.		
1	0,2 m NaCl	1,041	0,0400
2		1,084	0,0404
3		1,130	0,0407
		Mittelwert:	0,0403
	Helix pomatia Hämoz. p_H 6,67.		
1	0,02 m KH_2PO_4	1,050	0,0488
2	0,02 m Na_2HPO_4	1,110	0,0520
3	0,2 m NaCl	1,181	0,0550
		Mittelwert:	0,0519

Tabelle VI (Fortsetzung).

Konz. in g/100 ccm	Lösungsmittel	η/η_0	$d(\eta/\eta_0)/dn$
	Helix pomatia Hämoz. p_H 8,6.		
0,5	0,0133 m $Na_2B_4O_7$	1,072	0,139
1,0	0,013 m KH_2PO_4	1,142	0,133
2,0	0,2 m NaCl	1,300	0,133
		Mittelwert:	0,133
	Helix pomatia Hämoz. p_H 9,7.		
0,45	0,0116 m $Na_2B_4O_7$	1,068	0,147
0,9	0,028 m Na_2CO_3	1,140	0,146
1,8	0,2 m NaCl	1,289	0,141
		Mittelwert:	0,144
	Octopus Hämoz.		
1	0,4 m NaCl	1,068	0,0659
2		1,145	0,0677
3		1,22	0,0663
4		1,31	0,0674
		Mittelwert:	0,0668
	Pepsin p_H 4,6.		
1	0,02 m $NaOOCCH_3$	1,04	0,0391
2	0,02 m CH_3COOH	1,083	0,0398
3	0,2 m NaCl	1,125	0,0391
		Mittelwert:	0,0393
	Serumglobulin.		
1	0,81 m NaCl	1,070	0,0676
2		1,161	0,0740
3		1,270	0,0790
4		1,390	0,0822
5		1,152	0,0831
	Serumalbumin p_H 4,8.		
1,0	0,037 m $NaOOCCH_3$ 0,012 m CH_3COOH 0,20 m NaCl	1,050	0,0488

Die Berechnung von Molekulargewichten aus Diffusions- und Viskositätsdaten.

Die Einstein'sche Gleichung für die Diffusionskonstante eines sphärischen Teilchens genügt allein nicht, irgendwelche Schlüsse im Hinblick auf das Molekulargewicht der Proteine zu ziehen, da die Gestalt der meisten untersuchten Proteinpartikeln erheblich von der Kugelform abweicht. Wir brauchen also zunächst eine unabhängige Methode, mittels derer die Gestalt berechnet und dann in Zusammenhang mit der Diffusion betrachtet werden kann. Die Viskositätserhöhung, welche die Proteine ergeben, stellt eine ausgezeichnete Methode zur Ermittlung dieses Faktors dar; denn wir haben ja gesehen,

daß sehr gute Übereinstimmung zwischen den aus Molekulargewichts- und Diffusionsmessungen berechneten und den aus Viskositätsmessungen ermittelten Gestalten besteht.

Die Methodik soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Aus der Erhöhung der Viskosität bei unendlicher Verdünnung und dem spezifischen Volumen wird der Faktor b/a berechnet. Dieser wird nun wiederum in Gleichung (2) eingesetzt und das Verhältnis $f/f_0 = D_0/D$ bestimmt.

Aus dem Wert von $f/f_0 = D_0/D$ und der Diffusionskonstanten D läßt sich das Molekulargewicht mit Hilfe der folgendenFormel ermitteln:

$$M = \frac{K\,(f_0/f)^3}{D^3\,V}, \qquad (4)$$

worin

$$K = \frac{(RT)^3}{162\,\pi^2\,\eta^3\,N^2}$$

bei 20° C $\quad K = 2{,}41 \cdot 10^{-14}$.

In der eben gegebenen Gleichung bedeutet V das spezifische Partialvolumen des Proteins, N die Avogadro'sche Zahl.

Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung sei im folgenden noch am Beispiel des Amandins verdeutlicht. $D = 3{,}62 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec, $\eta/\eta_0 = 1 + \ln\alpha = 1{,}0525$, $V = 0{,}746$ oder $G = 0{,}00746$.

Es gilt nun

$$\eta/\eta_0 = 1 + 4{,}0\,G + 0{,}098\,G\,(b/a)^2.$$

Es ist also

$$b/a = 5{,}51.$$

Aus Fig. 1 erhält man

$$f/f_0 = D_0/D = 1{,}282.$$

Aus Gleichung (4)

$$M = K\,(f_0/f)^3/D^3V$$

ergibt sich M zu 324000.

Diese Methode der Molekulargewichtsbestimmung läßt sich mit Sicherheit in dem Gebiet $b/a < 10$ erfolgreich anwenden. Stoffe, bei denen das Verhältnis b/a höhere Werte zeigt als 10, weichen von dieser Regel ab. Ob dies vielleicht auf Orientierungseffekte unter dem Einfluß des Strömungsgradienten im Viskosimeter zurückzuführen ist, ist noch nicht untersucht worden.

Die erste Arbeit auf dieser Linie wurde vom Verfasser dieses Berichts veröffentlicht (Polson 1936). Später wandte Lauffer (1938) eine ähnliche Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts vom Tabak-Mosaik-Virus an (vgl. auch Frampton und Neurath 1938).

Für nicht hydratisierte ellipsoidische Partikeln mit starker Brown'scher Bewegung kam Burgers (1938) zu der Formel:

$$\eta = \eta_0\,(1 + G\,A_{II}),$$

worin A_{II} eine ziemlich komplizierte Funktion von b/a darstellt, deren Wert aus einer von Burgers gegebenen Tabelle entnommen werden kann (loc. cit., S. 153).

Die Tabelle VII enthält Molekulargewichte, die mit Hilfe der von Burgers, Kuhn und Polson gegebenen Gleichungen nach den jeweils oben erwähnten Methoden berechnet wurden im Vergleich mit den durch Ultrazentrifugierung erhaltenen Werten.

Daß Substanzen, deren Molekulargewicht in der Größenordnung der Zucker liegt, makroskopische Reibung zeigen, geht klar aus den Beispielen von Rohrzucker und Pentaerythrit hervor.

Eine einprozentige Rohrzuckerlösung hat eine relative Viskosität von 1,0245, wie aus den Messungen von Burkhardt (Landolt-Börnstein) zu entnehmen ist. Das spezifische Volumen ist 0,61. Aus diesen Werten ergibt sich

Tabelle VII. Aus Viskositäts- und Diffusionsmessungen bestimmte Molekulargewichte von Proteinen.

Protein	Burgers*)	Kuhn*)	Polson	Ultrazentrif.**)
Gliadin	13600	21300	29600	27500
Ovalbumin	20000	26800	41800	42000
Laktoglobulin	22900	31100	43700	40000
Hämoglobin	30300	39800	70300	68000
Serumalbumin	34900	48000	71800	70000
Serumglobulin	91300	134000	189000	167000
Amandin	161000	224000	324000	330000
Thyroglobulin	310000	457000	642000	640000
Homarus Hämozyanin	393000	530000	793000	800000
Octopus Hämozyanin	1337000	1952000	2820000	2800000
Helix pomatia Hämozyanin	3101000	4250000	6350000	6650000

*) Diese Werte sind der Arbeit von The Svedberg (1939) entnommen.
**) Diese Werte sind der Arbeit von The Svedberg und Kai O. Pedersen (1939) entnommen.

$1/G\,(\eta/\eta_0-1)$ zu 4,01, was, wie oben gezeigt, der Wert für ein kugelförmiges Teilchen ist.

Die relative Viskosität einer 0,68prozentigen Pentaerythrit-Lösung beträgt 1,0196. Das spezifische Partialvolumen im trockenen Zustande ist 0,719. Daraus erhält man $1/G\,(\eta/\eta_0-1)$ zu 3,99. Sowohl beim Rohrzucker wie auch beim Pentaerythrit kann man also etwa kugelförmige Molekeln annehmen.

An dieser Stelle sei nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die eben beschriebene Arbeitsweise nicht etwa als absolute Methode zur Berechnung der Molekulargewichte von Proteinen angesehen werden darf, da ja die in die Viskositätsgleichung eingehenden Konstanten auf Grund von Diffusions- und Ultrazentrifugierungsdaten berechnet worden sind. Sie ist dagegen insofern wichtig, als sie einen brauchbaren Weg zur Bestimmung der Molekulargewichte von Proteinen darstellt für solche Laboratorien, denen eine Ultrazentrifugenausrüstung nicht zur Verfügung steht.

In der Tabelle VIII sind die Ergebnisse zusammengestellt, die bei der Berechnung des Achsenverhältnisses verschiedener Proteine erhalten wurden. In Tabelle VIII bedeutet M_s das von Svedberg und Mitarbeitern vermittels Ultrazentrifugal- und Diffusionsmessungen bestimmte Molekulargewicht, D die Diffusionskonstante, nach der Methode von Lamm ermittelt (1928, 1929, 1937), V ist das spezifische Volumen, f/f_0 das Verhältnis der Reibungskonstanten der Teilchen zu dem solcher von gleichem Gewicht und Volumen, aber Kugelform, b/a endlich stellt das Achsenverhältnis dar.

Tabelle VIII. Aus Ultrazentrifugen- und Diffusions-Daten ermittelte Molekulargewichte und Achsenverhältnisse einiger Proteine.

Protein	M	$D \cdot 10^7$ cm²/sec	V	f/f_0	b/a
Cytochrom C	15600	10,11	0,71	1,285	5,55
Lampetra Erythrocruorin	17400	10,65	0,75	1,156	3,64
Myoglobin	17200	11,25	0,745	1,103	2,86
Laktalbumin	17500	10,57	0,751	1,159	3,64
Gliadin	27400	6,72	0,722	1,60	10,64
Pepsin	35500	9,00	0,755	1,076	2,47
Insulin (Booths)	40900	8,20	0,749	1,128	3,17
Insulin (oxyd)	43300	7,13	0,749	1,272	5,26
Bence-Jones-Protein	37700	7,33	0,750	1,31	5,55
Laktoglobulin	41800	7,27	0,751	1,258	5,0
Ovalbumin	43800	7,76	0,749	1,171	3,84
CO-Hämoglobin	63000	6,90	0,749	1,165	3,77
Serum albumin	70100	6,17	0,748	1,253	4,95
Gelbes Ferment	82800	6,28	0,731	1,176	3,84
Serumglobulin	167000	4,05	0,745	1,411	7,41
Phykozyan p_H 5,4	269000	4,15	0,750	1,193	4,17
Phykozyan p_H 7,5	131000	4,58	0,750	1,376	6,90
Phykoerythrin	286000	4,06	0,750	1,191	4,08
Edestin	309000	3,93	0,744	1,21	4,35
Exelsin	294000	4,26	0,743	1,132	3,31
Amandin	329000	3,62	0,746	1,284	5,49
Palinurus-Hämozyanin	446000	3,39	0,740	1,214	4,44
Thyroglobulin (Schwein)	62800	2,65	0,720	1,425	7,69
Homarus-Hämozyanin	752000	2,78	0,740	1,274	5,35
Nephrops-Hämozyanin	819000	2,79	0,740	1,260	5,13
Planorbis-Erythrocruorin	1630000	1,96	0,745	1,389	7,14
Eledone-Hämozyanin	2790000	1,64	0,740	1,393	7,14
Eledone, p_H 11,6	440000	2,25	0,740	1,886	16,6
Octopus-Hämozyanin	2785000	1,65	0,740	1,383	7,04
Lumbricus-Erythrocruorin	3140000	1,81	0,740	1,212	4,44
Rossia-Hämozyanin	3316000	1,58	0,740	1,364	6,66
Helix-Hämozyanin	6630000	1,38	0,738	1,241	4,76
Helix-Hämozyanin p_H 8,6	813000	1,82	0,738	1,886	16,6

Arrhenius hat (1937, 1938) das Achsenverhältnis von Gliadin und Hämoglobin aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten berechnet. Die von ihm erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Daten überein, die der Verfasser aus Diffusionsmessungen für die Achsenverhältnisse der beiden erwähnten Proteine erhielt.

Zusammenfassung.

1. Nach den von Perrin und Herzog,

Kudar und Illig für die Diffusion ellipsoidischer Teilchen angegebenen Gleichungen wurden Achsenverhältnis und Länge verschiedener Proteinmoleküle und ihrer Dissoziationsprodukte gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß die Länge der Dissoziationsprodukte in allen Fällen gleich der Länge der undissoziierten Moleküle ist.

2. Die Koeffizienten in der Kuhn'schen Gleichung für die Viskosität von Solen mit ellipsoidischen Teilchen wurden so abgeändert, daß sie die Viskositätsdaten ergaben, wenn die aus Sedimentations- und Diffusionsversuchen erhaltenen Achsenverhältnisse in die Formel eingesetzt wurden.

3. Mit Hilfe dieser empirisch modifizierten Kuhn'schen Gleichung können sehr gute Näherungswerte des Molekulargewichts aus der Viskositätserhöhung bei unendlicher Verdünnung, dem spezifischen Volumen und der Diffusionskonstanten erhalten werden.

* * *

Der Verfasser möchte Herrn Professor The Svedberg, Dr. Kai O. Pedersen und Dozent Lamm für ihr Interesse an dieser Arbeit und für ihre wertvollen Hinweise danken. Die Arbeit wurde mit Hilfe eines Stipendiums der Rockefeller-Stiftung durchgeführt.

Literatur.

Arrhenius, Z. physik. Chem. **1**, 285 (1887).

Arrhenius, J. Chem. phys. **5**, 63 (1937).

Bancelin, M., Kolloid-Z. **9**, 154 (1911).

Björnståhl, Dissertation (Upsala 1924).

Boehm und Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1370(1931).

Burgers, Second Report on Viscosity and Plasticity. Kon. Ned. Acad. Wet. Verhand. Eerste Sechie. D. 1 XVI, Nr. 4 (Amsterdam 1938).

v. Buzágh, A., Kolloidik (Dresden und Leipzig 1936), 125.

Chick, Biochemical J. **8**, 261 (1914).

Chick, H., und Martin, Ch. J., Kolloid-Z. **11**, 102 (1913).

Chick und Lubrzynska, Biochemical J. **8**, 59 (1914).

Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt, Elster-Geitel-Festschrift (1915), 453.

Einstein, Ann. Physik **17**, 549 (1905); Z. Elektrochem. **14**, 235 (1908).

Eisenschitz, Z. physik. Chem. **163**, 133 (1933).

Frampton und Neurath, Science **87**, 468 (1938).

Gans, Ann. Physik **65**, 97 (1921); **86**, 652 (1928).

Hands, J. gen. Physiol. **18**, 847 (1935).

Hatschek, E., Kolloid-Z. **7**, 301 (1910).

Herzog und Kudar, Z. Physik **8**, 217 (1933).

Herzog, Illig und Kudar, Z. physik. Chem. **167**, 330 (1933).

Jeffery, Proc. Roy. Soc. **102**, 161 (1922).

Kruyt, H. R., und Lier, H., Kolloid-Beih. **28**, 407 (1929).

Kuhn, Z. physik. Chem. **161**, 427 (1932); Kolloid-Z. **62**, 280 (1933).

Lamm, O., Z. physik. Chem. Abt. A **138**, 313 (1928); **143**, 177 (1929); Kolloid-Z. **69**, 44 (1934); Dissertation (Upsala 1937).

Lamm, O., und Polson, A., Biochemical J. **30**, 539 (1936).

Lange, Z. physik. Chem. **132**, 1 (1928).

Lauffer, Science **87**, 469 (1938); J. biol. Chemistry **126**, 443 (1938).

Loeb, J. gen. Physiol. **3**, 827 (1921).

Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **43**, 204 (1927).

Pauli und Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden und Leipzig 1933), 254.

Pedersen, K. O., Biochemical J. **30**, 961 (1936).

Perrin, J. Physique Radium **7**, 1 (1936).

Polson, A., Nature **137**, 740 (1936).

v. Smoluchovski, M., Kolloid-Z. **18**, 190 (1916).

Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932).

Sutherland, Philos. Mag. J. Sci. **9**, 781 (1905).

Svedberg, The. Kolloidchemie (Leipzig 1925); Z. physik. Chem. **76**, 175 (1911); Kolloid-Z. Erg. **36**, 53 (1925); Z. physik. Chem. **127**, 51 (1927); Colloid Chemistry 2. Ed. (1928), 149; Kolloid-Z. **67**, 2 (1934); **85**, 119 (1938); Proc. Roy. Soc., Ser. B **127**, 1 (1939).

Svedberg, The, und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1939).

Svedberg, The, und Eriksson-Quensel, Biol. Bull. **71**, 498 (1936).

Svedberg, The, und Sjögren, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3594 (1929).

Tiselius, A., Kolloid-Z. **59**, 306 (1932).

Westgren, Z. physik. Chem. **89**, 63 (1914).

Wrinch, Nature **138**, 651 (1936); **139**, 972 (1937).

Aus dem Institut für Faserforschung der Kaiserlichen Universität Osaka (Japan) (Leiter Dr. Y. Go).

Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, IV.

Über die auf dem Umweg über Alkalizellulose durchgeführte Umwandlung[1]).

Von T. Kubo (Osaka). (Eingegangen am 19. April 1939)

Vor einiger Zeit hat der Autor zusammen mit einem Mitarbeiter mitgeteilt, daß durch Erhitzen von Hydratzellulose in einigen polaren Flüssigkeiten auf höhere Temperatur eine Rückverwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose bewirkt wird.

Diese Umwandlung hat der Autor später auf dem Umweg über einige Molekülverbindungen von Hydratzellulose viel leichter durchgeführt.

In der vorliegenden Mitteilung soll über die Umwandlung, die mittelbar auf dem Umweg über Alkalizellulose durch die obengenannte Erhitzungsbehandlung der letzteren durchgeführt wird, berichtet werden.

Von Substanzen, die als Zwischenprodukte für die Umwandlung in Betracht kamen, wurden Natronzellulose I (Na-Zell. I), Natronzellulose II (Na-Zell. II), Kalizellulose I, II (K-Zell. I, II) und Lithionzellulose (Li-Zell.) benutzt.

Experimenteller Teil.

1. Die Herstellung der Alkalizellulosen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß bei der Alkalieinwirkung auf Zellulose und Hydratzellulose mehrere, röntgenographisch leicht charakterisierbare Alkaliszellulosen entstehen.

Na-Zell. I entsteht bei der Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf natürliche Zellulose und Hydratzellulose im Konzentrationsgebiet von 12,5—19proz. NaOH bei 20° C als einziges röntgenographisch erkennbares Reaktionsprodukt[2]).

Na-Zell. II entsteht bei der Einwirkung von Laugen mit über 22 Proz. NaOH auf natürliche Zellulose[3]) und von Laugen von über 28 Proz. auf Hydratzellulose bei 20° C[4]).

In einer früheren Abhandlung wurde von K. Hess und C. Trogus[5]) gezeigt, daß sich Kaliumhydroxyd mit Zellulosefasern zu einer Verbindung umsetzt, die nach dem Röntgendiagramm von den Natronzellulosen eindeutig zu unterscheiden ist. Später haben diese Autoren bemerkt, daß ähnlich wie bei den Natronzellulosen mehrere Formen auftreten, von denen bisher zwei näher charakterisiert werden konnten; Kalizellulose I und Kalizellulose II[6]).

Ähnlich wie mit Natronlauge und Kalilauge entstehen auch mit Lithionlauge durch deren Einwirkung auf Zellulose charakteristische Verbindungen, die sich durch scharfe Faserdiagramme auszeichnen[7]).

Verschiedene Alkalizellulosen wurden für die vorliegenden Versuche folgendermaßen aus Hydratzellulose hergestellt.

Die gewöhnliche Viskoseseide des Handels (120 denier) wurde mit Äthylalkohol und dann mit kochendem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die so erhaltenen Hydratzellulosefasern wurden teils in nichtgespanntem Zustande, teils unter Einspannung in einen kleinen Glasrahmen mit verschiedenen Alkalilaugen bei nachfolgenden Bedingungen behandelt:

Art der Alkalizellulose	Art der Lauge	Konz. der Lauge (in Gew.-Proz.)	Temp. bei der Behandl. (°C)
Na-Zell. I	NaOH	16	20
Na-Zell. II	NaOH	45	20
K-Zell. I	KOH	15	20
K-Zell. II	KOH	30	20
Li-Zell.	LiOH	10,9	20

[1]) Daß eine derartige Umwandlung über Alkalizellulose als Zwischenprodukt, wenn auch auf ganz anderem Wege, möglich ist, ist bisher schon von einigen Forschern beobachtet worden [Hess und Gundermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 527 (1937); Z. physik. Chem., Abt. B. **7**, 7 (1930); I. Sakurada und K. Hutino, Bull. Inst. phys. chem. Resch. **16**, 232 (1937); K. H. Meyer und N. P. Badenhuizen, Nature **140**, 281 (1937)].

[2]) K. Hess und C. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B. **11**, 381 (1931); K. Hess, C. Trogus und O. Schwarzkopf, Z. physik. Chem., Ab. A. **162**, 196 (1932); W. Schramek und H. Görg, Kolloid-Beih. **42**, 306 (1935).

[3]) Hess und Trogus, loc. cit.

[4]) C. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B. **22**, 140 (1933). — Die folgende Tatsache wurde nach einer letzten Untersuchung festgestellt [C. Trogus und K. Hess, Z. Elektrochem. **42**, 704 (1936)]; trägt man natürliche Zellulosefasern (Ramie) in wässerige Natronlauge höherer Konzentration (z. B. 28 Gew.-Proz. NaOH) bei höherer Temperatur ein, so erhält man von etwa 60° C an aufwärts einheitliche Na-Zell. II.

[5]) K. Hess und C. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B. **11**, 399 (1931).

[6]) C. Trogus und K. Hess, Z. Elektrochem. **42**, 710 (1936).

[7]) K. Hess und C. Trogus, loc. cit.

2. Art der Erhitzung.

Die Kunstseiden-Proben wurden in einem 100 cm^3 fassenden Reagensglas zusammen mit Glyzerin erhitzt. Zur Erhitzung des Reagensglases wurde ein Ölbad benutzt, dessen Temperatur durch Messung kontrolliert wurde. Nach Beendigung der Erhitzungsbehandlung wurden die Hydratzellulose-Proben aus dem Reaktionsmedium herausgenommen, mit einer großen Menge dest. Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Versuchsergebnisse.

Das Diagramm der nicht behandelten Probe (Kunstseide des Handels) ist in Fig. 1 dargestellt. In Fig. 2 und 3 sind die Röntgenbilder der Umwandlungsprodukte wiedergegeben, die durch Erhitzungsbehandlung von Na-Zell. I und II mit Glyzerin bei 250° C während 45 Min. dargestellt wurden. Fig. 2′ und 3′ zeigen die mit Hilfe eines optischen Keils umgerechneten Intensitätsverteilungskurven, die erhalten wurden, indem die Intensität längs des Äquators mit dem Mikrophotometer vermessen wurde.

Fig. 1. Hydratzellulose (Kunstseide) unbehandelt.

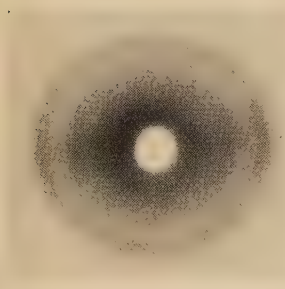


Fig. 2. Umwandlungsprodukt über Na-Zell. I.

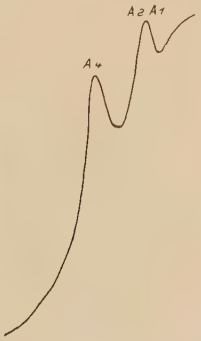


Fig. 2′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

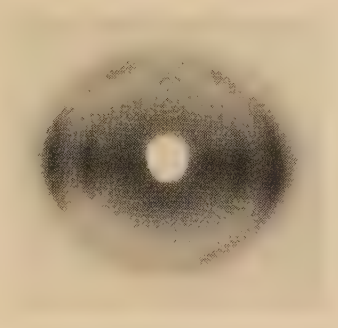


Fig. 3. Umwandlungsprodukt über Na-Zell. II.

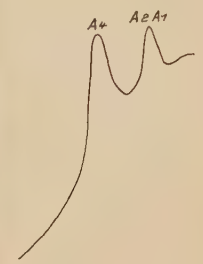


Fig. 3′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

Wie aus diesen Intensitätskurven ersichtlich ist, ist die Intensität der Reflexe A_0 und A_3 von Hydratzellulose nach der Erhitzungsbehandlung vollständig verschwunden, während dabei die der Interferenzen A_1 und A_2 der natürlichen Zellulose sehr stark erhöht sind. Daraus geht hervor, daß man durch Erhitzungsbehandlung mit Glyzerin eine vollständige Rückverwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose auf dem Umweg über Alkalizellulose bewirken kann — viel vollständiger als auf direktem Wege; eine Erhitzungsdauer von nur 2—3 Minuten ist nämlich schon genug. Das Diagramm eines so behandelten Präparates ist vollständig identisch mit dem eines über 30 Minuten behandelten. Die in der vorliegenden Mitteilung wiedergegebenen Röntgenbilder sind alle solche von 45 Minuten lang behandelten Präparaten. Fig. 4, 5, 6 und 7 sind Diagramme von Präparaten der Na-Zell. I und II, die durch Behandlung mit Glyzerin bei 200° C und 150° C erhalten wurden. Fig. 4′, 5′, 6′ und 7′ zeigen die längs des Äquators vermessenen Intensitätsverteilungskurven für die in Fig. 4, 5, 6 und 7 wiedergegebenen Diagramme.

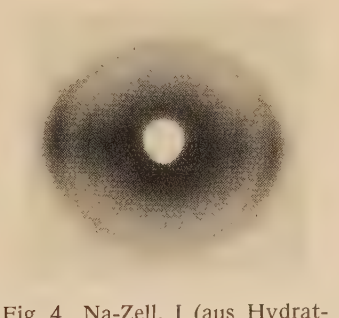


Fig. 4. Na-Zell. I (aus Hydratzellulose) bei 200° C behandelt.

Fig. 4′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

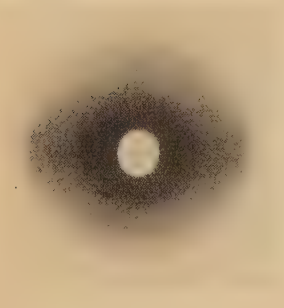


Fig. 5. Na-Zell. I (aus Hydratzellulose) bei 150° C behandelt.

Fig. 5′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

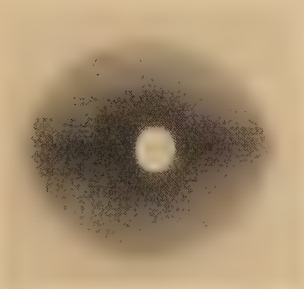


Fig. 6. Na-Zell. II (aus Hydratzellulose) bei 200° C behandelt.

Fig. 6′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

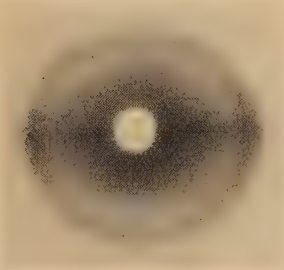


Fig. 7. Na-Zell. II (aus Hydratzellulose) bei 150° C behandelt.

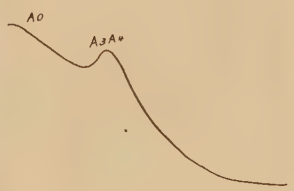


Fig. 7′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

Die Interferenzen der Röntgendiagramme für die bei 200° C und 150° C behandelten Präparate sind, wie früher bereits bei der Erhitzungsbehandlung einiger molekularer Verbindungen von Hydratzellulose beobachtet wurde, sehr unscharf und undeutlich. Dies spricht dafür, daß durch die Erhitzungsbehandlung bei so niedrigen Temperaturen eine Gitterstörung eintritt. Im Falle der bei 200° C behandelten Präparate sind aber, wie aus den Intensitätsverteilungskurven ersichtlich ist, die Interferenzen A_0 und A_3 der Hydratzellulose vollständig verschwunden, während die Interferenzen A_1 und A_2 der natürlichen Zellulose deutlich zum Vorschein kommen.

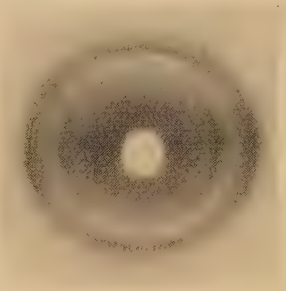


Fig. 8. Natronzellulose behandelt (Eintauchlauge v. 10,2 Gew.-Proz.).

Fig. 9. Natronzellulose behandelt (Eintauchlauge v. 5,1 Gew.-Proz.).

Fig. 8 und 9 zeigen die Diagramme der Präparate, die hergestellt wurden, indem die Hydratzellulose-Proben in 10,2 bzw. 5,1 proz. NaOH eingetaucht und die so erhaltenen Alkalizellulosen bei 250° C mit Glyzerin behandelt wurden. Wie aus Fig. 8 und 9 ersichtlich ist, sind die Hydratzelluloseinterferenzen bei der mit 10proz. Natronlaugen behandelten Probe fast verschwunden, während sie bei der mit 5,1proz. Lauge behandelten Probe noch deutlich wahrnehmbar geblieben sind. In Fig. 10 und 11 sind die Röntgendiagramme der Präparate wiedergegeben, die durch Erhitzungsbehandlung von K-Zell. I und

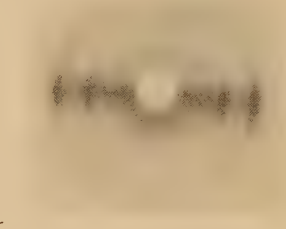


Fig. 10. Umwandlungsprodukt über K-Zell. I.

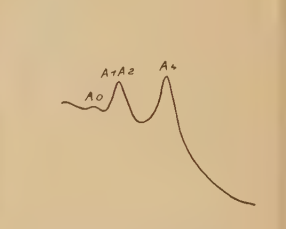


Fig. 10′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

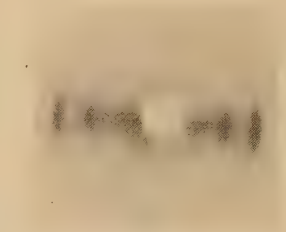


Fig. 11. Umwandlungsprodukt über K-Zell. II.

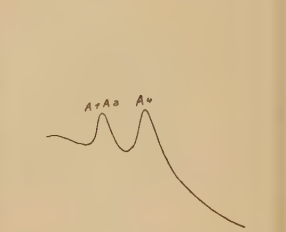


Fig. 11′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

II mit Glyzerin hergestellt wurden. Wie aus Fig. 10 ersichtlich ist, sind im Diagramm für die aus K-Zell. I erhaltene Probe die Hydratzellulose-Interferenzen noch etwas übrig geblieben. Die Interferenzen der Präparate, die durch Erhitzungsbehandlung von K-Zell. II mit Glyzerin bei niedriger Temperatur (150~200° C) dargestellt wurden, sind, wie bei Natronzellulosen beobachtet wurde, unscharf, wobei die Interferenzen der Hydratzellulose in diesem Diagramm noch deutlich zu sehen sind — deutlicher als bei den Diagrammen der aus Natron- oder Lithionzellulose in entsprechender Weise erhaltenen Präparate. Wie man aus Fig. 11 und 12 ersehen kann, ist zwar der Parallelitätsgrad der Kristallite bei der in nichtgespanntem Zustande behandelten Probe

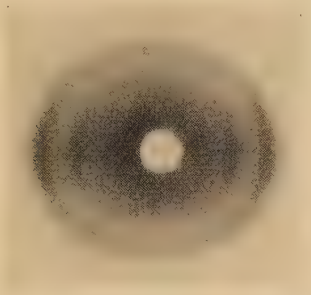


Fig. 12. Umwandlungsprodukt über K-Zell. II. (Im nicht gespannten Zustand behandelt.)

(Fig. 12) im Vergleich mit dem der in gespanntem Zustande behandelten (Fig. 11) niedriger, aber im Vergleich mit dem der aus K-Zell. II regenerierten Kunstseidenprobe höher[8]).

Auch bei der Lithionzellulose läßt sich diese Umwandlung auf analoge Weise bewirken, und zwar etwas leichter und vollständiger als bei anderen Alkalizellulosen: das Diagramm der bei 200° C behandelten Probe ist also etwas schärfer als das der anderen Alkalizellulosen und die Hydratzellulose-Interferenzen sind im Falle der bei 150° C behandelten Probe fast verschwunden (Fig. 17, 18, 19, 17′, 18′ und 19′).

Wie aus den vorliegenden Versuchsergebnissen ersichtlich ist, steigt die Schärfe des Röntgendiagrammes für die bei 250° C behandelten Probe bzw. der Grad der durch Behandlung der Probe bei noch niedrigeren Temperaturen (150° ~200° C) bewirkten Umwandlung in der nachfolgenden Reihenfolge der Alkalizellulosen, über die diese Umwandlung durchgeführt wird.

Kalizellulose < Natronzellulose < Lithionzellulose.

[8]) Vgl. T. Kubo und K. Kanamaru, Z. physik. Chem., Abt. A. **182**, 341 (1938).

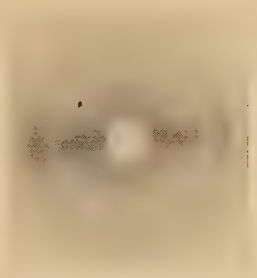


Fig. 13. K-Zell. I (aus Hydratzellulose) bei 200° C behandelt.

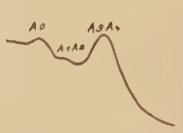


Fig. 13′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

Fig. 14. K-Zell. I (aus Hydratzellulose) bei 150° C behandelt.

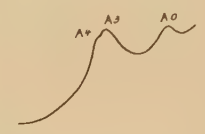


Fig. 14′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

Fig. 15. K-Zell. II (aus Hydratzellulose) bei 200° C behandelt.

Fig. 15′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

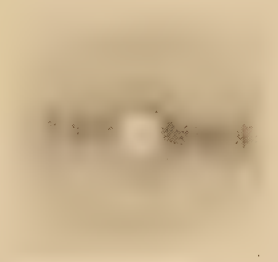


Fig. 16. K-Zell. II (aus Hydratzellulose) bei 150° C behandelt.

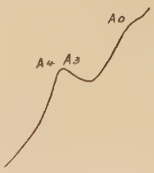


Fig. 16′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

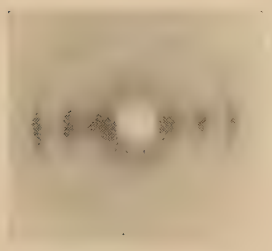


Fig. 17. Umwandlungsprodukt über Li-Zell.

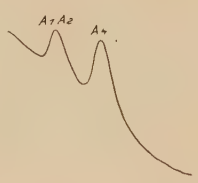


Fig. 17′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

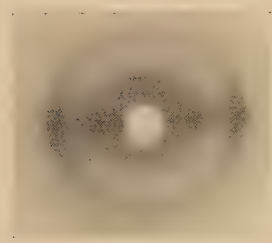


Fig. 18. Li-Zell. (aus Hydratzellulose) bei 200° C behandelt.

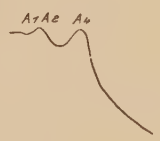


Fig. 18′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

Diskussion.

In der vorangehenden Mitteilung hat der Autor beobachtet, daß sich die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose auf dem Umwege über einige Molekülverbindungen der Hydratzellulose als Zwischensubstanz viel leichter als auf direktem Wege durchführen läßt. Der Grund dafür, daß auch bei der Anwendung von Alkalizellulose als Zwischenprodukt bei dieser mittelbaren Umwandlung ebenfalls eine vollständige Umwandlung bewirkt wird, läßt sich vielleicht analog dem, was in der vorangehenden Mitteilung ausgesprochen wurde, erklären.

Als Faktoren, die diese Umwandlung erleichtert haben, sind also die folgenden in Betracht zu ziehen:

1. Die Erweiterung der Netzebenenabstände.

Die Tabelle I enthält die Netzebenenabstände für die Äquator-Interferenzen der bisher bekannten Alkalizellulosen:

Tabelle I.

d (Å)	Native Zellulose	Hydrat-Zellulose	Na-Zell. I**)	Na-Zell. II†)	K-Zell. I†)	K-Zell. II†)	Li-Zell.**)
A_0		7,35					
A_1	5,93		12,6	8,80	8,68	15	18
A_2	5,36			4,99*)	4,45	10,4	10,5
A_3		4,42	4,58	4,58*)	3,97	4,40	4,69
A_4	3,89	4,03	4,31				4,34
A_5							4,02

*) Unscharfe Interferenzen.
) K. Hess und C. Trogus, Z. physik. Chem., Abt. B. **11, 381 (1931).
†) K. Hess und C. Trogus, Z. Elektrochem. **42**, 696 (1936); **42**, 710 (1936).

Fig. 19. Li-Zell. (aus Hydratzellulose) bei 150° C behandelt.

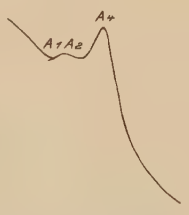


Fig. 19′. Intensitätskurve, vermessen längs des Äquators.

Aus der Erweiterung der Netzebenenabstände kann man die Vermutung ableiten, daß dabei das Gittergefüge aufgelockert bzw. gequollen ist. Daher ist zu erwarten, daß bei den Alkalizellulosen, wie der Autor auch bei den Diaminzellulosen bemerkt hat, die Eintauchflüssigkeit noch tiefer und gleichmäßiger die innere Struktur der Mizelle durchdringt und so stärker solvatisiert, so daß die Umwandlung, wie an Hand der früher wiedergegebenen Überlegungen zu vermuten ist, noch stärker bewirkt wird, verglichen mit der Umwandlung, die auf direktem Wege, d. h. also durch Erhitzungsbehandlung von Hydratzellulose mit einigen polaren organischen Flüssigkeiten, wie Glyzerin, durchgeführt wird.

2. Die Verminderung der Kohäsionskräfte der Hauptvalenzketten.

An Hand der scharfen, für jede der Alkalizellulosen charakteristischen Röntgenbilder, so-

wie aus der stöchiometrischen Zusammensetzung der Alkalizellulosen läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ableiten, daß sich die Alkali-Ionen oder ihre Hydrate in durchaus gittermäßiger Verteilung auf den Hauptvalenzketten der kristallisierten Bereiche anordnen. Demzufolge liegt also die Annahme sehr nahe, daß die stark solvatisierbaren Alkali-Ionen das innere Gittergefüge gleichmäßig durchdringen und sich vielleicht mit den OH-Gruppen der Hauptvalenzketten stöchiometrisch verbinden, weshalb zu erwarten ist, daß die Kohäsionskräfte der OH-Gruppen dadurch geschwächt werden. In diesem Zustande muß also nicht nur die Solvatisierung der Hauptvalenzketten der nicht parallelen Kettenteile, sondern auch wenigstens teilweise die der gittermäßig geordneten Bereiche durch die polare Eintauchflüssigkeit erleichtert worden sein. Durch diese Solvatationserhöhung der inneren Struktur wird nach der in der früheren Mitteilung erwähnten Weise die Tendenz verstärkt, nicht nur eine regelmäßigere Anordnung der in den nichtparallelen Anteilen liegenden Hauptvalenzketten, sondern auch eine bei höherer Temperatur noch stabilere Anordnung, d. h. also die native Anordnung von Zellulose, anzunehmen.

Wenn man also Alkalizellulose in diesem Zustande, in dem das freie Spiel der Ketten in der früher erwähnten Weise erleichtert vor sich gehen kann, auf hohe Temperatur erhitzt, werden vermutlich die Restvalenzen der OH-Gruppen, die bereits von den Alkali-Atomen durch Erhitzungsbehandlung mit heißem Glyzerin befreit worden sind, stark aktiviert, so daß die Zusammenlagerung der Hauptvalenzkette aneinander, mithin ihre regelmäßigere Anordnung gefördert wird.

In diesem Falle läßt sich auch vermuten, daß die OH-Gruppen in dem Augenblick, in dem sie eben von Alkali befreit worden sind, einen sehr reaktionsfähigen Zustand erreichen.

Daß die Interferenzen der Röntgendiagramme für die bei niedrigen Temperaturen (150~200° C) erhaltenen Präparate im allgemeinen, wie bei den Diaminzellulosen früher beobachtet wurde, undeutlich sind, könnte möglicherweise folgendermaßen erklärt werden:

Bei diesen relativ niedrigen Temperaturen (150~200° C) werden vielleicht die Restvalenzen der OH-Gruppen durch die Wärmeenergie noch nicht in dem Maße aktiviert, daß eine regelmäßigere Anordnung der Kette resultieren könnte. Vielmehr geht wohl dabei das Kristallgitter in einen unstabilen Zustand über, womit sich dementsprechend seine kristallographische Symmetrie vermindert, da das Gittergefüge in stark solvatisiertem Zustande auf eine immerhin so hohe Temperatur erhitzt wird, daß sie zur Auflockerung des Gittergefüges (also zur Bewirkung der Gitterstörung) genügt.

Bezüglich der Erhitzungstemperatur, bei der die Umwandlung bewirkt werden kann, gibt es also einen Übergangsbereich (150~200° C), unterhalb dessen kaum eine Möglichkeit der Ketten zur Umorientierung besteht, oberhalb dessen jedoch ihre gittermäßige Anordnung bewirkt wird, während gerade in diesem Bereiche die Gruppierung der Ketten zueinander wieder stabil genug ist, um die Anordnung von Hydratzellulose anzunehmen, aber auch labil genug, um die Annahme der nativen Anordnung von Zellulose zur Folge zu haben.

Wie aus den Intensitätskurven der Diagramme ersichtlich ist, sind die Interferenzen von Hydratzellulose im Falle der bei 200° C behandelten Alkalizelulosen außer K-Zell. I und II fast verschwunden. Diese Röntgendiagramme sind aber im allgemeinen gegenüber den bei 250° C behandelten Präparaten undeutlicher.

Dies spricht dafür, daß bei der Erhitzungstemperatur von 200° C zwar schon die Umwandlung eingetreten ist, diese Temperatur aber noch nicht genügend hoch ist, um eine vollständige Umorientierung der Ketten von Hydratzellulose zur nativen Anordnung zu ermöglichen.

Nun wenden wir uns zur Interpretation der Verschiedenheit des Umwandlungsgrades, durch den man die verschiedenen Alkalizellulosen voneinander unterscheiden kann.

Im Fall von Na-Zell. I, II und Li-Zell. sind die Interferenzen von Hydratzellulose bei den auf 200° C erhitzten Präparaten schon verschwunden, während sie bei der K-Zell. I und II noch übrig geblieben sind. Wenn nun aber das Diagramm der bei 200° C behandelten Na-Zell. I und II mit dem entsprechenden der Li-Zell. verglichen wird, so sieht man deutlich, daß im letzteren Fall das Diagramm schärfer und die Umwandlung vollständiger eingetreten ist. Im Diagramm des aus Li-Zell. erhaltenen Umwandlungsproduktes sind die Hydratzellulose-Interferenzen auch im Falle der bei 150° C behandelten Probe schon fast verschwunden, während bereits die Interferenzen der nativen Zellulose — obwohl es nicht so deutlich ist — dabei schon auftreten.

Die Schärfe des Röntgendiagrammes bzw. der Umwandlungsgrad des Umwandlungsproduktes steigt also in der folgenden Reihenfolge der Alkalizellulosen, über die diese Umwandlung durchgeführt worden ist:

Kalizellulose < Natronzellulose < Lithionzellulose.

Gemäß dieser Reihenfolge nehmen die Netzebenenabstände für die Äquator-Interferenzen der Alkalizellulosen zu, wie aus der oben schon angegebenen Tabelle I zu ersehen ist.

Diese Tatsache, daß die intramizellare Umordnung, d. h. also die Umwandlung von Hydratzellulose in native Zellulose, um so leichter und vollständiger bewirkt wird, je stärker das Gittergefüge aufgelockert ist, wird, wie in den früheren Mitteilungen erwähnt wurde, damit erklärt, daß die Eintauchflüssigkeit noch tiefer und gleichmäßiger die Hauptvalenzketten der inneren Struktur durchdringt, so daß dadurch das freie Spiel der Ketten gegeneinander — was natürlich die notwendige Grundbedingung für die Möglichkeit einer Umorientierung ist — bei höherer Temperatur erleichtert wird.

Zusammenfassung.

1. Die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose auf dem Umweg über Alkalizellulose (Na-Zell. I, II, K-Zell. I, II und Li-Zell.) als Zwischensubstanzen konnte durch Erhitzungsbehandlung der letzteren mit Glyzerin auf höhere Temperatur (250° C) bewirkt werden, und zwar viel leichter und vollständiger als auf direktem Wege; es genügte dazu eine Erhitzungsdauer von nur 2~3 Minuten.

2. Der Umwandlungsgrad des Umwandlungsproduktes steigt gemäß der folgenden Reihenfolge der Alkalizellulosen, über die diese Umwandlung durchgeführt wird: Kalizellulose < Natronzellulose < Lithionzellulose.

3. Die Röntgenbilder für die bei niedrigeren Temperaturen (150~200° C) erhaltenen Präparate sind im allgemeinen unscharf.

4. Es wurde versucht, eine plausible Erklärung für die oben beschriebenen Befunde zu geben.

* * *

Dem Leiter des Faserforschungsinstutes an der Kaiserlichen Universität Osaka, Herrn Dr. Y. Go, bin ich für sein Interesse und stete Förderung bei dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. K. Kanamaru an der Technischen Hochschule zu Tokio für seine sachkundige Kritik und vielseitigen Ratschläge, besonders aber auch für seine Unterstützung bei der Abfassung dieser Arbeit zu großem Dank verplfichtet.

Gleichfalls gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. I. Nitta für das entgegengebrachte fördernde Interesse.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose.

IX. Über die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung orientierter Fäden.[1])

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken) und P. Platzek (Breda).

(Eingegangen am 23. Mai 1939)

1. Einleitung.

In der VIII. Mitteilung wurde für orientierte Gele mit länglichen Mizellen von der Art der Hydratzellulose eine allgemeine theoretische Beziehung zwischen der Größe ihrer Quellungsanisotropie und dem Orientierungszustand im Gel abgeleitet. Diese Beziehung beruht auf rein geometrischen Betrachtungen und enthält zunächst noch keine speziellen Annahmen über den Deformationsmechanismus. (Solche Annahmen sind erst notwendig, wenn man auch eine quantitative Beziehung zwischen Orientierungszustand und Dehnungsgrad ableiten will.)

Orientierte Gele sind bekanntlich auch optisch anisotrop, und es läßt sich ebenfalls eine ähnliche allgemeine Beziehung zwischen ihrer Eigendoppelbrechung und dem Orientierungszustand ableiten. Es soll in dieser Arbeit untersucht werden, welche Beziehung dann zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung zu erwarten ist.

Weiter soll versucht werden, diese beiden Größen mit einem mittleren Orientierungswinkel der Teilchen zu verknüpfen, dessen Wert dem zugeordneten Orientierungszustand eine gewisse Anschaulichkeit verleiht.

Der Zweck dieser Untersuchung ist eine Erweiterung der theoretischen Grundlagen, welche als Richtlinien für geplante spätere experimentelle Untersuchungen dienen sollen.

Da den gegenseitigen Beziehungen zwischen Quellungsanisotropie, Eigendoppelbrechung und mittlerem Winkel noch keine spezielle Deforma-

[1]) VIII. Mitteilung, Kolloid-Z. **87**, 296 (1939).

tionstheorie zugrunde liegt, ist es möglich, ohne Voraussetzung einer solchen damit zu operieren, was im Laufe weiterer Arbeiten manchmal von Vorteil sein dürfte. Zunächst wird z. B. in der XI. Mitteilung von dem Begriff des mittleren Winkels bei einer theoretischen Betrachtung der Kraft-Dehnungsfunktion Gebrauch gemacht werden.

2. Die mutmaßliche Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung.

Der im 1. Abschnitt schon erwähnte allgemeine Ausdruck für die Quellungsanisotropie ist:

$$Q = \frac{1}{\int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0) \sin^3\alpha d\alpha} - {}^1/_2. \qquad (1)$$

Dieser Ausdruck ist, wie gesagt, auf rein geometrischer Grundlage abgeleitet worden und enthält daher noch keine speziellen Annahmen über den Deformationsmechanismus. Ihm liegt die Annahme zugrunde, daß das betrachtete Gel aus anisodiametrischen Teilchen oder anisotropen Elementarbereichen aufgebaut ist, die im isotropen Grundzustande des Objektes vollständig regellos verteilt liegen, aber bei der Dehnung nach irgend einem Mechanismus orientiert werden und dann durch Addition ihrer Einzelwirkungen eine makroskopische Anisotropie hervorrufen.

Die in (1) enthaltene Größe $J_\alpha : J_0$ ist ein Ausdruck für die Lagenstatistik der Elementarteilchen im anisotropen Zustande, deren Bedeutung wir an Hand der Fig. 1 noch einmal erläutern wollen. Es werden in einem Diagramm auf der horizontalen Achse alle möglichen Orientierungswinkel α, welche ein Teilchen mit der Fadenachse einschließen kann, also die Winkel von 0 bis $^1/_2\pi$, aufgetragen, und auf der vertikalen Achse die diesen Winkeln jeweils zugehörige Teilchenhäufigkeit.*)

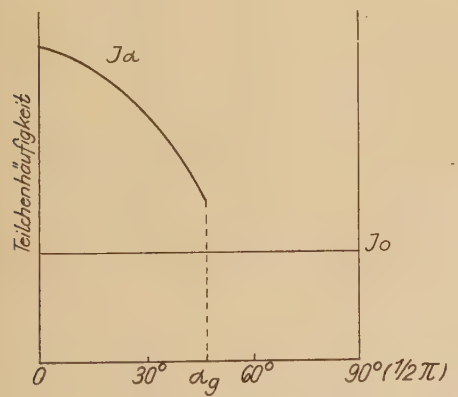


Fig. 1. Schema der Distributionskurven für den isotropen und anisotropen Körper.

Für den isotropen Faden findet man dann eine horizontale Gerade mit der Ordinate J_0. Hier gibt es ja keine Vorzugsorientierung und sind also alle Winkel mit der Häufigkeit J_0 gleich oft vertreten. Für den gedehnten Faden ergibt sich eine andere Distributionskurve mit den Ordinaten J_α; es sind ja mehr Teilchen mit kleineren Orientierungswinkeln und weniger Teilchen mit größeren Winkeln vorhanden. Der Wert $J_\alpha : J_0$ ist allgemein eine Funktion von α und vom Dehnungsgrad v.

$$J_\alpha : J_0 = f(\alpha, v). \qquad (2)$$

Die genaue Gestalt dieser Funktion wird von der Art und Weise, wie die Teilchen bei der Dehnung ihre Lage verändern, also von dem Deformationsmechanismus, bestimmt. Die Distributionskurve des anisotropen Fadens erstreckt sich zwischen $\alpha = 0$ und $\alpha = \alpha_g$, wobei α_g den größten noch vorhandenen Orientierungswinkel darstellt. Im allgemeinen kann $\alpha_g \leq {}^1/_2\pi$ sein. Sein Wert hängt ebenfalls vom Deformationsmechanismus ab. (Für netzartige Strukturen wird α_g bei zunehmendem Dehnungsgrad schnell kleiner als $^1/_2\pi$).

Da der Ausdruck $J_\alpha : J_0$ in der Formel (1) noch in seiner allgemeinen Form steht, hätte (1) also allgemeine Gültigkeit, unabhängig vom Deformationsmechanismus. Die Formel gibt den Wert von Q für jeden bestimmten Orientierungszustand, für den $J_\alpha : J_0$ gegeben ist.

Wir wollen nun ein Maß für die Eigendoppelbrechung in demselben Zustand berechnen. Diese läßt sich allerdings nicht in absolutem Maßstab finden, wohl aber ausgedrückt als die Fraktion Γ/Γ_0 vom Werte Γ_0, welchen die Eigendoppelbrechung bei vollständig parallelliegenden Teilchen (also bei idealer Orientierung) aufweist. Eine Formel für Γ wurde schon früher von Kratky und Platzek[2]) berechnet und in der allgemeinen Form:

$$\Gamma = k \int_0^{\alpha_g} \frac{J_\alpha}{J_0} \sin\alpha \left[\int_0^{^1/_2\pi} \frac{(1-\sin^2\alpha\sin^2\beta)(1-\cos^2\beta\,\mathrm{tg}^2\alpha)}{1+\cos^2\beta\,\mathrm{tg}^2\alpha} \cdot d\beta \right] d\alpha$$

gegeben. (k ist eine Materialkonstante.)

Das zwischen großen Klammern stehende

*) Anm. bei der Korrektur: Unter Teilchenhäufigkeit ist hier die Belegungsdichte auf ein entsprechendes Flächenelement der „Lagenkugel" zu verstehen; vgl. I. Mitteilung.

[2]) O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **84**, 274 (1938).

Integral läßt sich leicht ermitteln und liefert den Wert:

$$^1/_4\,\pi(2-3\sin^2\alpha).$$

Es ist somit:

$$\Gamma = {}^1/_4\,\pi k \int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0)\sin\alpha\cdot(2-3\sin^2\alpha)\,d\alpha.$$

Da nun

$$\int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0)\sin\alpha\,d\alpha = 1,^3)$$

ergibt sich schließlich

$$\Gamma = {}^1/_2\,\pi k\left[1-\frac{3}{2}\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\,d\alpha\right].$$

Bei idealer Orientierung ($\alpha_g = 0$) wird also:

$$\Gamma_0 = {}^1/_2\,\pi k.$$

Die Eigendoppelbrechung Γ als Fraktion f ihres Wertes bei idealer Orientierung ist daher:

$$f = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1-\frac{3}{2}\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\,d\alpha. \qquad (3)$$

Für den isotropen Zustand ($J_\alpha = J_0$; $\alpha_g = {}^1/_2\,\pi$) nimmt das Integral den Wert $\frac{2}{3}$ an und ist f somit $= 0$.

Durch Vergleich von (3) mit (1) ergeben sich nun folgende Ausdrücke:

$$f = \frac{2(Q-1)}{2Q+1} \qquad (4)$$

und

$$Q = \frac{2+f}{2(1-f)}. \qquad (4a)$$

Wie gesagt, wäre für diese Beziehungen eine allgemeine Gültigkeit zu beanspruchen. Erst wenn man Q oder f mit dem Dehnungsgrad v in Verbindung bringen will, muß ein bestimmter Deformationsmechanismus herangezogen werden, d. h. es muß dann die Funktion (2) explizite bekannt sein. Für jeden Modellmechanismus kann diese Funktion berechnet werden.

Eine experimentelle Prüfung der Beziehungen (4) und (4a) wird späteren Arbeiten vorbehalten. Es kann schon jetzt gesagt werden, daß sie sicher nicht immer erfüllt sind. Wir hoffen aber gerade auf Grund eines systematischen Studiums des Stimmens oder Nichtstimmens in der weiteren Erschließung dieses schwierigen Gebietes vorwärts zu kommen und zu neuen nützlichen Ergebnissen zu gelangen.

[3]) Siehe VII. Mitteilung, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

3. Das Modell des Körpers mit „einheitlicher Teilchenorientierung" und der mittlere Orientierungswinkel.

Wir wollen nun versuchen, Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung mit einem mittleren Orientierungswinkel der Teilchen zu verknüpfen, der dem durch $J_\alpha : J_0$ ausgedrückten Orientierungszustand eine gewisse Anschaulichkeit verleiht.

Dazu denken wir uns einen Faden, der derart aufgebaut ist, daß alle seine Mizellen in ihm eine bestimmte und für alle Teilchen gleiche Orientierung α gegen die Fadenachse aufweisen, mit der weiteren Bedingung, daß das Gebilde rotationssymetrisch mit Bezug auf die Fadenachse sein soll, ebenso wie es auch alle reellen Objekte (in denen viele Orientierungswinkel vertreten sind) nach einer Dehnung in der Fadenachse natürlich immer sein müssen.

Fig. 2. Schema eines Fadens mit „einheitlicher Orientierung".

Eine schematische Vorstellung vom Aufbau unseres hypothetischen Fadens erhält man, wenn man das Bild der Fig. 2 um die X-Achse rotieren läßt. Einen solchen Faden nennen wir einen Faden mit einheitlicher Orientierung.

Wir definieren nun den mittleren Orientierungswinkel eines reellen Fadens dadurch, daß wir diesen mittleren Winkel gleich setzen dem Orientierungswinkel desjenigen Fadens mit einheitlicher Orientierung, welcher nach der Rechnung dieselbe Quellungsanisotropie bzw. Eigendoppelbrechung aufweisen würde wie der reelle Faden.

An Hand früherer Rechnungen (VIII. Mitt.) läßt sich leicht zeigen, daß für einen solchen Faden mit der einheitlichen Orientierung α_m gelten würde:

$$L = A\sin^2\alpha_m$$
$$B = A(1-{}^1/_2\sin^2\alpha_m)$$

und also

$$\frac{B}{L} = Q = \frac{1}{\sin^2\alpha_m} - {}^1/_2 \qquad (5)$$

und

$$f = 1-\frac{3}{2}\sin^2\alpha_m. \qquad (6)$$

Definitionsgemäß ergibt sich dann durch Vergleich mit (1) und (3):

$$\sin^2\alpha_m = \int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\,d\alpha. \qquad (7)$$

Durch diese Formel ist der mittlere Orientierungswinkel definiert und bei gegebenem $J_\alpha : J_0$ festgelegt.

Für den Fall eines isotropen Körpers ($J_\alpha = J_0$; $\alpha_g = {}^1/_2\,\pi$) findet man also für den mittleren Orientierungswinkel die Beziehung:

$$\sin^2 \alpha_M = \int_0^{{}^1/_2\pi} \sin^3 \alpha \, d\alpha = \frac{2}{3}$$

und also $\alpha_M = 54^0\,44'$.

Für den anisotropen Körper findet man nach (5) und (6):

$$\alpha_m = \arcsin (Q + {}^1/_2)^{-{}^1/_2} \qquad (5\,a)$$

$$\alpha_m = \arcsin \sqrt{\frac{2}{3}(1-f)}. \qquad (6\,a)$$

In der Fig. 3 ist die Beziehung (5) zwischen Q und α_m, in Fig. 4 die Beziehung (6) zwischen f und α_m graphisch dargestellt. In der Fig. 3 ist auch noch der Kurvenast unterhalb von $Q = 1$ gezeichnet worden. Für $\alpha_m = 90^0$ wird $Q = 0{,}5$. Dieser Fall ist durchaus realisierbar, er entspricht nämlich einem Film mit sog.

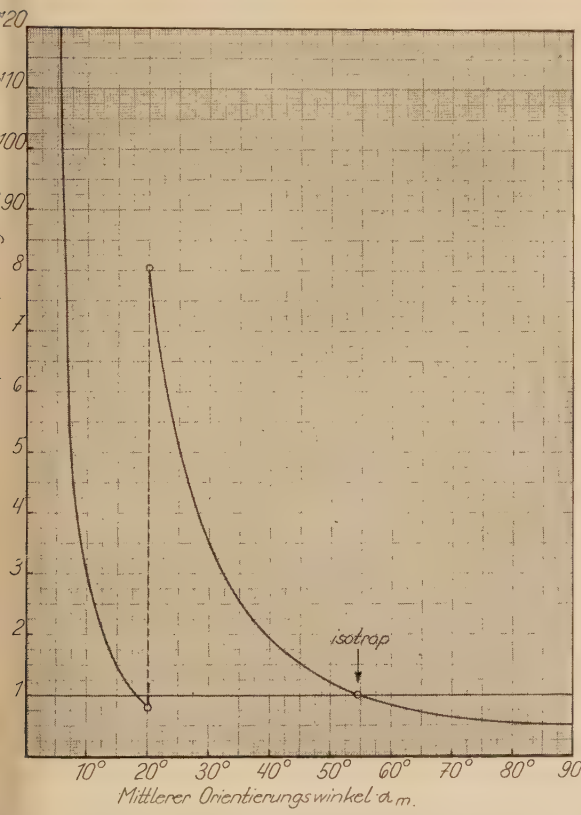


Fig. 3. Allgemeine theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie Q und mittlerem Orientierungswinkel α_m (linke Kurve: Fortsetzung der rechten Kurve für 10fach vergrößerten Maßstab von Q).

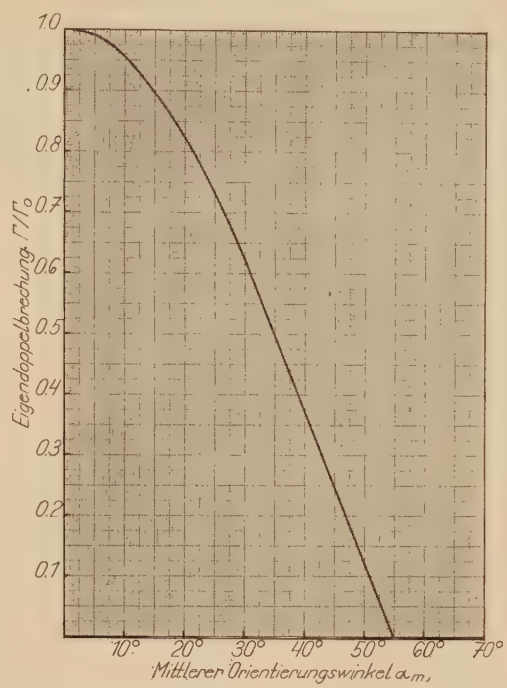


Fig. 4. Allgemeine theoretische Beziehung zwischen Eigendoppelbrechung Γ/Γ_0 und mittlerem Orientierungswinkel α_m.

Ringfaserstruktur, dessen Filmfläche senkrecht zur X-Achse steht[4]).

Die beiden in Fig. 3 und 4 dargestellten Beziehungen sind natürlich ebenfalls unabhängig von speziellen Annahmen über den Deformationsmechanismus und beruhen ausschließlich auf der Definition (7).

Wenn man nun einen Körper mit einheitlicher Orientierung konstruieren wollte, der in einer anderen Eigenschaft des reellen Fadens, als es die Quellungsanisotropie oder die Eigendoppelbrechung ist, mit diesem übereinstimmen soll, so wird die Definition des mittleren Winkels im allgemeinen wohl nicht die Form (7) haben und somit ein etwas anderes α_m liefern. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß dieser Winkel aber auch in der Nähe des aus (7) erhaltenen liegen wird, und wir wollen diese Vermutung durch eine willkürlich gewählte, aber keineswegs unbegründete, andere Definition erhärten.

[4]) Die „Länge" des Fadens entspricht dann der „Dicke" des Films. Der Film wird in den zwei Dimensionen seiner Fläche isotrop quellen. Seine lineare Dickenquellung wird aber zweimal so groß sein als seine lineare Flächenquellung. Manche Cellophanfilme nähern sich tatsächlich diesem Zustand. Die Mizelle liegen alle der Filmebene parallel, aber innerhalb dieser Ebene völlig regellos orientiert.

Wir wollen dazu den arithmetrischen Mittelwert der Orientierung heranziehen. Sei die Anzahl Teilchen mit einer Orientierung im Winkelbereich α bis $\alpha + d\alpha$ gleich dN_α und ihre Gesamtanzahl N, dann kann der mittlere Winkel auch wie folgt definiert werden:

$$\alpha_m' = \frac{\overset{\alpha}{\underset{0}{\Sigma}} dN_\alpha}{N} \cdot \alpha$$

oder

$$\alpha_m' = \int_0^{\alpha_g} \alpha \cdot (J_\alpha : J_0) \sin\alpha \, d\alpha. \qquad (8)$$

Für den isotropen Körper ergibt sich dann:

$$\alpha_M' = \int_0^{1/2\pi} \alpha \cdot \sin\alpha \, d\alpha = 1$$

und also $\alpha_M' = \frac{1}{\pi} \cdot 180^0 = 57^0 18'$ statt $54^0 44'$ wie für die frühere Definition.

4. Beziehung zwischen mittlerem Orientierungswinkel und Dehnungsgrad für den II. Kratky'schen Grenzfall.

Mit Rücksicht auf eine spätere (XI.) Mitteilung werden wir hier noch für den speziellen Fall der Netzstruktur nach dem Bilde des II. Kratky-schen Grenzfalles („Kratky'sche Kette") den Verlauf der mittleren Orientierung α_m als Funktion des Dehnungsgrades v ermitteln. Die Formel (2) nimmt hier die Form

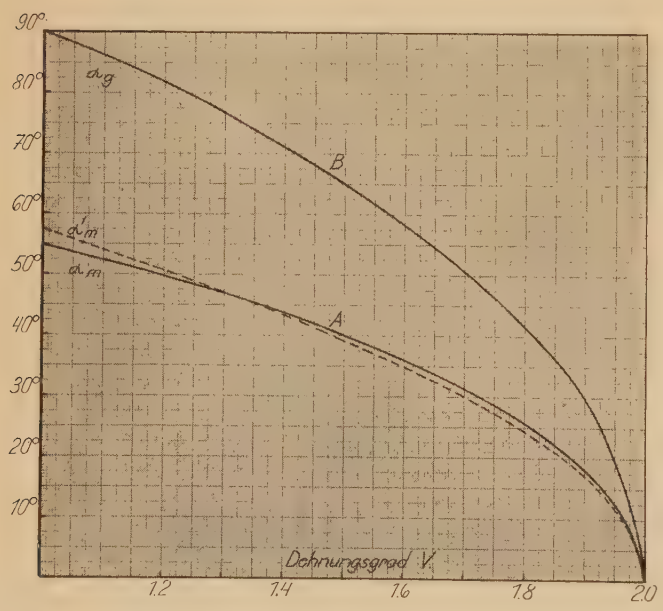


Fig. 5. Mittlerer (A) und größter (B) Winkel der Mizellarorientierung als Funktion des Dehnungsgrades für den zweiten Kratky'schen Grenzfall.

$$\frac{J_\alpha}{J_0} = \frac{e^{2\tau}(1 + \mathrm{tg}^2 {}^1/_2\alpha)^2}{(1 + e^{2\tau}\,\mathrm{tg}^2 {}^1/_2\alpha)^2}$$

an, in der τ eine Hilfsgröße ist, die mit dem Dehnungsgrad nach der in Hyperbelfunktionen geschriebenen Formel:

$$v = \frac{\sinh 2\tau + 2 \ln\cosh\tau - 2\tau}{\sinh^2\tau} \qquad (9)$$

verknüpft ist. Aus Formel (7) kann dann α_m als Funktion von v berechnet werden. Mit Hilfe der schon aus der VIII. Mitteilung zur Verfügung stehenden numerischen Auswertung des Integrales konnte diese Rechnung leicht durchgeführt werden.

Fig. 5 zeigt das Ergebnis. Es ist hier zugleich auch der Wert des Grenzwinkels α_g ($= 2 \operatorname{arctg} e^{-\tau}$) eingetragen.

Durch Auflösen des Integrales (8) läßt sich auch der Wert von α_m nach der zweiten Definition berechnen. Diese Aufgabe ist durch partielle Integration lösbar. Man findet:

$$\alpha_m' = \frac{{}^1/_2\pi - \alpha_g \cosh\tau}{\sinh\tau}. \qquad (10)$$

Mit Hilfe von (9) und (10) ergibt sich α_m' als $f(v)$. Das Ergebnis ist ebenfalls in Fig. 5, und zwar als gestrichelte Kurve eingetragen. Wir sehen daraus, daß α_m und α_m' nur unwesentlich voneinander abweichen. Ihre Differenz bleibt zwischen $v = 1$ und $v = 1{,}95$ unterhalb von 8 Proz.

5. Zusammenfassung.

Es wird eine allgemeine theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung orientierter Fäden abgeleitet, und es werden ebenfalls Formeln gegeben für die quantitative Verknüpfung dieser experimentell zugänglichen Größen mit einem mittleren Orientierungswinkel der Mizellen.

Diese Beziehungen sind ohne die Voraussetzung eines speziellen Deformationsmechanismus abgeleitet und können daher unabhängig von einem solchen angewandt werden. Durch ihre Verbindung mit einem bestimmten Deformationsmodell können sie auch mit dem Dehnungsgrad verknüpft werden.

Der Verlauf des mittleren Orientierungswinkels als Funktion der Dehnung wird berechnet für das Deformationsmodell der „Kratky-schen Kette" (II. Kratky'scher Grenzfall).

* * *

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind die Verfasser dem „Hoogewerff-Fonds" zu wärmstem Dank verpflichtet.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose.

X. Die Kratky'sche Kette als Rechenmodell für den Deformationsmechanismus der Hydratzellulosegele.[1])

Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken) und J. de Booys (Breda).

(Eingegangen am 23. Mai 1939)

1. Einleitung.

In einer Reihe von seit dem Jahre 1933 erschienenen wichtigen Arbeiten hat O. Kratky die rechnerischen Grundlagen entwickelt, auf die eine rationelle Behandlung der Deformationsvorgänge an Faserstoffen aufgebaut werden konnte[2]). Er hat zunächst für zwei extreme Grenzfälle anschauliche Modellvorstellungen mit berechenbaren dynamischen Eigenschaften vorgeschlagen. Beide gehen von der Annahme anisodiametrischer Teilchen (Mizellen), die sich annähernd wie starre Stäbchen verhalten, aus.

Der erste Grenzfall behandelt „quasi frei schwebende" Mizelle, voneinander unabhängig bewegliche Teilchen, die in einem vollkommen plastischen Medium eingebettet liegen. Er bezieht sich auf den Fall schwacher Kohäsionskräfte und hohen Quellungsgrades[3]) und konnte bei einigen Zelluloseestern mit großen Seitenketten experimentell realisiert werden[4]).

Der zweite Grenzfall behandelt netzartig miteinander verhängte Mizellen. Er bezieht sich auf den Fall großer Kohäsionskräfte und Teilchen, die sich nicht mehr unabhängig voneinder bewegen können.

Experimentelle Arbeiten von Kratky[4]), Hermans[5]) und Mitarbeitern haben übereinstimmend ergeben, daß Hydratzellulosegele ein Verhalten aufweisen, daß diesem zweiten Grenzfall ungefähr entspricht. Es konnte weiter gezeigt werden, daß der experimentell ermittelte Verlauf des Orientierungsgrades bei der Dehnung trockener isotroper Zellulosefäden sich bis zu Dehnungsgraden von etwa 80 Proz. mit befriedigender Annäherung quantitativ beschreiben läßt, wenn man das Kratky'sche Modell der Netzstruktur, das wir als die „Kratky'sche Kette" bezeichnet haben, zugrunde legt.

Zwar hat es sich gerade in letzter Zeit herausgestellt, daß dem deformatorischen Verhalten nach diesem Modelle ein zweiter Vorgang überlagert ist, der möglicherweise einer Gleitung der Teilchen gegeneinander entspricht (siehe insbesondere die VIII. Mitteilung). Das Kettenmodell gibt uns jedoch das bisher einzig vorhandene Hilfsmittel in die Hand, um den jeweiligen Orientierungszustand der gedehnten Objekte als Funktion des Dehnungsgrades mathematisch beschreiben und mit experimentell meßbaren Größen wie Quellungsanisotropie, Doppelbrechung und Intensitätsverlauf der Röntgeninterferenzen in rationeller Weise in Verbindung bringen zu können. Auch für Dehnungsgrade, die höher sind, als der nach dem Modell maximal mögliche von 100 Proz., kann es zu diesem Zweck noch erfolgversprechend verwendet werden, wenn man den experimentellen Dehnungsgrad nicht unmittelbar mit dem theoretischen des Modells gleichsetzt, sondern ihn als aus mehreren (mindestens zwei) Komponenten zusammengesetzt betrachtet, wovon einer der theoretischen Dehnung des Modelles entspricht und mit der eigentlichen Drehung der Teilchen verknüpft ist.

Die Zweckmäßigkeit dieses Vorgehens hat sich inzwischen schon bei einer theoretischen Betrachtung der Kraft-Dehnungsbeziehung und ihrem Vergleich mit dem Experiment ergeben. Es wird darüber in der nächsten (XI.) Mitteilung berichtet werden.

[Auf die mutmaßlichen Beziehungen zwischen experimentellem und theoretischem Dehnungsgrad und ihre schon aus der VIII. Mitteilung hervorgegangene Abhängigkeit vom Quellungsgrad (und wahrscheinlich auch vom Quellungszustande) der Objekte hoffen wir später näher zurückzukommen.]

Solange nicht eine allgemeinere, den experimentellen Ergebnissen noch besser entsprechende Deformationstheorie vorhanden ist, bietet der geschilderte Weg die vorläufig einzige Möglichkeit, weiter zu kommen und eine theoretische Deutung des Verlaufes experimenteller Größen (wie sie die Methode der Quellungsanisotropie und die

---

[1]) IX. Mitteilung voranstehend.

[2]) O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **68**, 347 (1934); **70**, 14 (1935); **84**, 149 (1938). F. Breuer, O. Kratky und G. Saito, ibid. **80**, 139 (1937); O. Kratky und P. Platzek, ibid. **84**, 268 (1938).

[3]) Vgl. insbesondere O. Kratky, Kolloid-Z. **84**, 150, 151 (1938).

[4]) O. Kratky und Mitarbeiter, loc. cit.

[5]) P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 300 (1937); **82**, 58 (1938). P. H. Hermans, Kolloid-Z. **83**, 71 (1938); P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

polarisationsoptische und röntgenoptische Untersuchung liefert) als Funktion eines Dehnungsgrades zu ermöglichen.

In Anbetracht der bisher mit dem Modelle erzielten Erfolge und seiner künftigen Weiterverwendung sollen in dieser Arbeit die theoretischen Grundlagen erweitert werden.

Sie bringt eine Untersuchung über:

1. Den Einfluß gewisser Abänderungen der den früheren Rechnungen von O. Kratky zugrunde gelegten Annahmen auf das Endergebnis.

2. Die Leistungsfähigkeit der verschiedenen experimentellen Methoden für die Beurteilung des Orientierungszustandes.

Wir gehen dabei aus von der früher schon gegebenen mathematischen Behandlung des Kratky'schen Modelles mit Bezug auf den Verlauf des Orientierungszustandes der Teilchen, der Quellungsanisotropie, der Eigendoppelbrechung und des röntgenographischen Verhaltens[6]).

2. Die modellmäßigen Voraussetzungen der Einzelkette nach O. Kratky. Variation des Drehungsansatzes.

Die Lagenstatistik der Teilchen im Gel wurde von Kratky beschrieben nach der Lagenstatistik der Glieder eines in Fig. 1 schematisch dargestellten Modelles einer Einzelkette, welche im Ausgangszustand bereits in sich die gesamte Lagenmannigfaltigkeit des isotropen Gels enthält. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Kettengliedern werden als Scharniere von gleicher Bauart betrachtet.

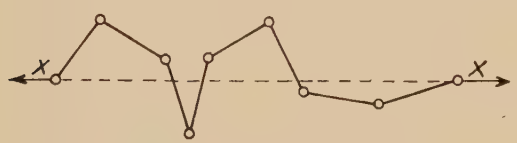


Fig. 1. Kratky'sche Kette.

Um den Vorgang zu erfassen, durch den ein bestimmter Ordnungszustand bei der Dehnung erreicht wird, muß über die Drehung der einzenen Kettenglieder eine Aussage gemacht werden, und hier kommt eine mehr oder weniger willkürliche Annahme in die Rechnung hinein.

Sei die Orientierung eines einzelnen Kettengliedes mit Bezug auf die Dehnungsrichtung α, dann ist wohl die am meisten vor der Hand liegende Annahme, daß die Drehungsgeschwindigkeit jedes Gliedes, $-\frac{d\alpha}{dt}$, proportional der normal zum Kettenglied wirksamen Komponente der Zugkraft gesetzt wird, also proportional $\sin\alpha$.

Es führt dies zum Ansatz:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k\sin\alpha. \qquad (a)$$

Dieser Ansatz wurde schon von Kratky verwendet neben dem mit Bezug auf die Endformeln einfacheren Ansatz:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k\cdot\alpha. \qquad (b)$$

Es sollen hier die Rechnungen für drei weitere Ansätze durchgeführt werden, und zwar für die (allerdings mechanisch nicht begründbaren) Ansätze:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k\cdot\operatorname{tg}\alpha \qquad (c)$$

und

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k\cdot\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} \qquad (d)$$

und für eine noch andersartige Auffassung der Dynamik des Modells, die im 3. Abschnitt näher auseinander zu setzen ist und die wir als den Ansatz der „progressiven Drehung" bezeichnen werden: Ansatz (e).

Es soll gezeigt werden, daß sämtliche Ansätze ein immer fast identisches Ergebnis für den Verlauf der Quellungsanisotropie (Q) und der Eigendoppelbrechung (Γ) als Funktion der Dehnung liefern:

Mit Hilfe dieser Methoden könnte also zwischen diesen Ansätzen keine experimentelle Entscheidung getroffen werden. Jede Art der Streckung des Kettenmodelles scheint in dieser Hinsicht gleichberechtigt, obgleich die Statistik der Teilchenorientierung nach den verschiedenen Ansätzen ganz erheblich verschieden ist.

Die Q- und Γ-Methode messen eben nur einen gewissen Orientierungsdurchschnittswert.

Die Röntgenmethode dagegen erlaubt es, prinzipiell eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Ansätzen zu treffen.

3. Die Quellungsanisotropie und die Eigendoppelbrechung als Funktion der Dehnung nach den verschiedenen Drehungs-Ansätzen.

Da für genauere Versuche nur Fäden in Frage kommen, werden wir immer im Ausgangszustande räumliche Unordnung voraussetzen.

Der Orientierungszustand wird beschrieben in der in der vorangehenden (IX.) Mitteilung (Abschnitt 2) angegebenen Weise.

Die Quellungsanisotropie Q des Körpers mit der Distributionskurve

[6]) O. Kratky, Kolloid-Z. **84**, 156ff. (1938); P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939); P. H. Hermans, Kolloid-Z. **87**, 296 (1939) und vorangehende IX. Mitteilung.

$$J_\alpha : J_0 = f(\alpha, v) \qquad (1)$$

wird gegeben durch die allgemeine Formel[7]):

$$Q = \frac{1}{\int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0) \sin^3 \alpha \, d\alpha} - {}^1/_2. \qquad (2)$$

Nach der Integration erhält man Q als eine eindeutige Funktion von v.

Es muß nun für jeden Ansatz die Funktion (1) berechnet werden. Für die Ansätze (a) und (b) wurde die Rechnung schon von Kratky gegeben[8]); für (c) und (d) haben wir sie selbst analog durchgeführt. Wir wollen davon absehen, diese Rechnungen in extenso wiederzugeben und in Tabelle I nur die Endformeln übersichtlich zusammenstellen.

Tabelle I.

	Grenzwinkel α_g	$J_\alpha : J_0$	Dehnungsgrad v
a) α-Ansatz	${}^1/_2 e^{-\tau}$	$\frac{e^\tau (\sin e^\tau \alpha)}{\sin \alpha}$	$\frac{2 (e^\tau - \sin {}^1/_2 \pi e^\tau)}{e^\tau - e^{-\tau}}$
b) $\sin\alpha$-Ansatz	$2 \operatorname{arc\,tg} e^{-\tau}$	$\frac{e^{2\tau}(1 + \operatorname{tg}^2 {}^1/_2 \alpha)}{(1 + e^{2\tau} \operatorname{tg}^2 {}^1/_2 \alpha)^2}$	$\frac{\sinh 2\tau + 2 \ln \cosh \tau - 2\tau}{\sinh^2 \tau}$
c) $\operatorname{tg}\alpha$-Ansatz[9])	$\arcsin e^{-\tau}$	$\frac{e^{2\tau} \cos \alpha}{(1 - e^{2\tau} \sin^2 \alpha)^{1/2}}$	$1 + 2 \sinh \tau \cdot \operatorname{arc\,ctgh} e^\tau$
d) $\operatorname{tg} {}^1/_2\alpha$-Ansatz	$2 \arcsin (2 e^{2\tau})^{-1/2}$	$e^{2\tau}$	$2 - e^{-2\tau}$

[9]) Die Häufigkeitskurve hat beim Tangensansatz für $\alpha = \alpha_g$ eine Unendlichkeitsstelle. (Für $\alpha = \alpha_g$ und $\sin \alpha_g = e^{-\tau}$ ist nämlich $J_\alpha : J_0 = e^{2\tau} (1 - e^{-2\tau})^{1/2} / 0 = \infty$.)

Die Größe τ ist bekanntlich ein für die Rechnung hilfsweise eingeführter Zeitfaktor (Kratky, loc. cit.). Durch Substitution der in der Tabelle I angegebenen Ausdrücke für die Häufigkeitsfunktion $J_\alpha : J_0$ in (2) und Durchführung der Integration, werden folgende Formeln für die Quellungsanisotropie Q erhalten:

$$Q_a = \frac{2 e^\tau - 6 e^{-\tau} - \sin \pi e^{-\tau}}{\sin \pi e^{-\tau} - 4}$$

$$Q_b = \frac{\sinh^3 \tau}{e^{-\tau} + \sinh \tau + 2 \cosh \tau (\ln \sinh \tau - \tau)} - {}^1/_2$$

$$Q_c = {}^1/_2 (3 e^\tau - 1)$$

$$Q_d = \frac{3}{1 + e^\tau [(1 - e^{-\tau})^3 - 1]} - {}^1/_2.$$

Es wurden sämtliche Formeln numerisch ausgewertet, indem für ausgewählte, zunehmende Werte der Hilfsgröße τ die zueinander gehörigen Werte von Q und v berechnet wurden.

Der fünfte Ansatz der „progressiven Teilchendrehung" (e) erfordert eine Sonderbehandlung.

Hier wird angenommen, daß beim Dehnen der Kratky'schen Kette die Orientierung der Teilchen derart erfolgt, daß immer nur die Teilchen mit dem größten noch vorkommenden Orientierungswinkel α_g sich drehen, die übrigen sich aber nicht bewegen. Im Ausgangszustande fangen also die Teilchen mit $\alpha = {}^1/_2 \pi$ an sich zu drehen, gleich darauf folgen die Teilchen mit $\alpha = {}^1/_2 \pi - d\alpha$ usw.

Nach einer Dehnung v sei der Grenzwinkel, der größte noch vorhandene Orientierungswinkel, α_g. Dieser Zustand unterscheidet sich von dem isotropen Ausgangszustand also nur dadurch, daß alle Teilchen die vorher zwischen $\alpha = {}^1/_2 \pi$ und $\alpha = \alpha_g$ orientiert waren, nunmehr die Orientierung α_g aufweisen. Da im isotropen Zustand die Anzahl der Teilchen mit einer Orientierung zwischen α und $\alpha + d\alpha$ gleich:

$$dN = 2 \pi J_0 \sin \alpha \, d\alpha$$

ist, berechnet sich die endliche Anzahl der Teilchen, welche sich nach der Dehnung v in der Orientierung α_g angehäuft haben zu:

$$\int_{\alpha_g}^{{}^1/_2 \pi} 2 \pi J_0 \sin \alpha \, d\alpha = 2 \pi J_0 \cos \alpha_g.$$

Sei die Länge jedes einzelnen Teilchens a, dann ist die Projektion aller dieser Teilchen auf die Dehnungsrichtung gleich:

$$a \cos \alpha_g \cdot 2 \pi J_0 \cos \alpha_g = \pi a J_0 \cos^2 \alpha_g. \qquad (3)$$

Die Projektion der übrigen, noch nicht gedrehten Teilchen, ist:

$$\int_0^{\alpha_g} 2 \pi J_0 \sin \alpha \, d\alpha \cdot a \cos \alpha = \pi a J_0 \sin^2 \alpha_g. \qquad (4)$$

Die gesamte Erstreckung der Kette in der Dehnungsrichtung ist somit gleich (3) + (4).

Im isotropen Ausgangszustande betrug diese Länge:

$$\int_0^{{}^1/_2 \pi} 2 \pi J_0 \sin \alpha \, d\alpha \cdot a \cos \alpha = \pi a J_0. \qquad (5)$$

[7]) Vgl. VIII. Mitteilung, Kolloid-Z. **87**, 296 (1939).

[8]) O. Kratky, Kolloid-Z. **84**, 164 (1938).

Der Dehnungsgrad v ist also gleich [(3) + (4)] : (5) oder

$$v = 2\cos^2\alpha_g + \sin^2\alpha_g = 1 + \cos^2\alpha_g$$

und

$$\cos\alpha_g = \sqrt{v-1}. \qquad (6)$$

Die Beziehung zwischen v und der Quellungsanisotropie Q können wir wie folgt berechnen:

Die dN-Teilchen mit einer Orientierung zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liefern nach früheren Rechnungen[10]) zur Breitenquellung den Beitrag:

$$\frac{dN}{N}\int_0^{2\pi}\frac{1}{2\pi}(b-1)(1-\sin^2\alpha\sin^2\varphi)\,d\varphi.$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{dN}{N}(b-1)(1-{}^1/_2\sin^2\alpha).$$

Da $dN = 2\pi J_0 \sin\alpha d\alpha$ und $N = 2\pi J_0$, findet man also für den Gesamtbeitrag aller Teilchen zwischen 0 und α_g

$$B_1 = (b-1)\int_0^{\alpha_g}(\sin\alpha - {}^1/_2\sin^3\alpha)\,d\alpha$$

oder nach Integration:

$$B_1 = (b-1)\left(\frac{2}{3} - \frac{2}{3}\cos\alpha_g + \frac{1}{6}\sin^2\alpha_g\cos\alpha_g\right).$$

Der Beitrag zur Breitenquellung der $2\pi J_0 \cos\alpha_g$-Teilchen mit der Orientierung α_g ist:

$$B_2 = (b-1)\cos\alpha_g(1-{}^1/_2\sin^2\alpha_g).$$

Die totale Breitenquellung ergibt sich aus $B_1 + B_2$ nach einer leichten Umformung:

$$B = \frac{1}{3}(b-1)(2+\cos^3\alpha_g). \qquad (7)$$

Entsprechend findet man für die Beiträge beider Teilchengruppen zur Längenquellung:

$$L_1 = (b-1)\int_0^{\alpha_g}\sin^3\alpha\,d\alpha$$

$$= (b-1)\left[\frac{2}{3} - \frac{1}{3}(\sin^2\alpha_g + 2)\cos\alpha_g\right]$$

und

$$L_2 = (b-1)\cos\alpha_g\cdot\sin^2\alpha_g$$

und somit

$$L = L_1 + L_2 = \frac{2}{3}(b-1)(1-\cos^3\alpha_g). \qquad (8)$$

Die Quellungsanisotropie ist somit nach (7) und (8):

$$Q_e = \frac{B}{L} = {}^1/_2\,\frac{2+\cos^3\alpha_g}{1-\cos^3\alpha_g},$$

und durch Kombination mit (6) erhält man:

$$Q_e = \frac{1 + {}^1/_2(v-1)^{\frac{2}{3}}}{1-(v-1)^{\frac{2}{3}}}.$$

[10]) Siehe VIII. Mitteilung, Kolloid-Z. **87**, 296 (1939).

Das Ergebnis der numerischen Auswertung sämtlicher Q—v-Beziehungen zeigt Fig. 2. Sie ergibt, daß alle Punkte nahezu auf dieselbe Kurve fallen.

Nur der Ansatz (e) der „progressiven Drehung" weicht etwas, aber auch nur ganz unerheblich, von den anderen ab, indem er etwas niedrigere Q-Werte gibt.

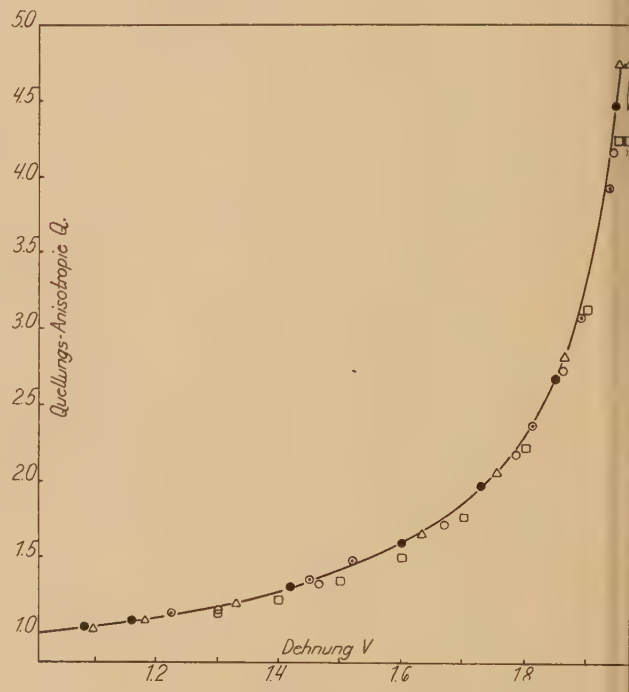


Fig. 2. Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung. ● α-Ansatz; ⊙ sinα-Ansatz; ○ tg α-Ansatz; △ tg$^1/_2$ α-Ansatz; □ „progressiver" Ansatz.

Wir wollen uns nun der theoretischen Beziehung für die Eigendoppelbrechung als Funktion der Dehnung zuwenden und können dabei Gebrauch machen von der allgemeinen Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung, wie sie in der vorangehenden Arbeit hergeleitet wurde:

$$f = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{2(Q-1)}{2Q+1}. \qquad (9)$$

Auf Grund dieser Beziehung und das oben über die Quellungsanisotropie Mitgeteilte ist es ohne weiteres klar, daß nunmehr auch bei der Auswertung der Eigendoppelbrechungsformel für die verschiedenen Drehungsansätze der Gang der f—v-Kurve ebenfalls praktisch unabhängig von der Wahl des Ansatzes sein wird. Das Ergebnis zeigt die Fig. 3.

Macht man sich ein Diagramm der Häufigkeitsverteilung der Teilchen für verschiedene

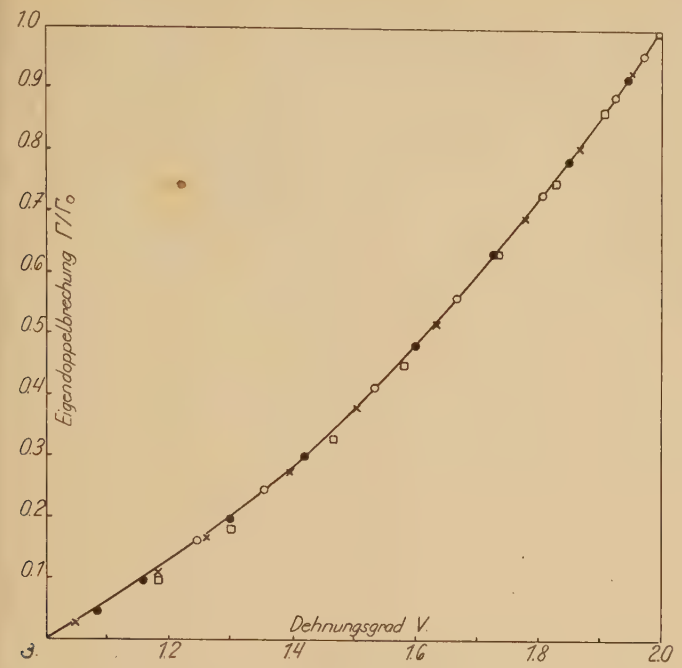


Fig. 3. Eigendoppelbrechung als Funktion des Dehnungsgrades. ● α-Ansatz; ○ sin α-Ansatz; □ tg α-Ansatz; × tg$^1/_2$ α-Ansatz.

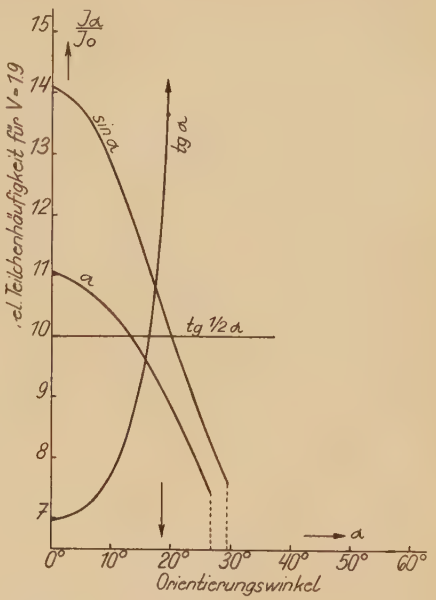


Fig. 4. Häufigkeitsverteilung der Teilchenorientierung für $v = 1{,}90$ für die Ansätze *a*, *b*, *c* und *d*.

Dehnungsgrade nach dem Beispiel der Fig. 1 aus der vorangehenden Mitteilung, und zwar für die Ansätze (*a*), (*b*), (*c*) und (*d*), dann ergibt sich, daß für den Sinusansatz (*a*) und den „vereinfachten" Ansatz (*b*) die Teilchenhäufigkeit von α_g nach α_0 zunimmt. Für den Tangensansatz (*c*) ist das umgekehrte der Fall (Anhäufung der Teilchen bei α_g) und für den Tangenshalbe-Ansatz (*d*) ist die Teilchenhäufigkeit konstant.

In der Fig. 4 ist beispielsweise ein solches für $v = 1{,}90$ ausgearbeitetes Diagramm für den α-, sin α-, tg α- und tg $\alpha^1/_2$-Ansatz wiedergegeben. Bei dem „progressiven Ansatz" findet natürlich auch eine Anhäufung von Teilchen bei der Orientierung α_g statt, während der übrige Teil der Kurve zwischen α_g und $a = 0$ ebenso wie im isotropen Faden eine horizontale Gerade bleibt.

Die Stelle an der für diesen Ansatz der Grenzwinkel α_g liegt, wird in der Fig. 4 durch einen Pfeil angedeutet.

Obgleich also die Verteilungsfunktion der Teilchenhäufigkeiten für die verschiedenen Ansätze einen ganz verschiedenen Verlauf aufweist, erlauben es offenbar weder die Quellungsanisotropie, noch die Eigendoppelbrechung zwischen diesen verschiedenen Fällen zu unterscheiden. Sie richten sich nach einer Mittelwertsfunktion, die in allen betrachteten Fällen nahezu dieselbe ist. Jede Art der Streckung des Kettenmodelles ist mit Bezug auf diese beiden experimentell zugänglichen Größen offenbar gleichberechtigt. Dieses Ergebnis ist insofern wichtig, als man nun auch für weitere Untersuchungen, bei denen diese experimentell zugänglichen Größen studiert werden sollen, sich nicht mehr die Frage vorzulegen braucht, inwiefern die zunächst bei der Rechnung nicht exakt begründete Wahl des Drehungsansatzes das Resultat beeinflussen könnte.

Es berechtigt uns weiter dieses Ergebnis, die Größen Q und f mit einem sinngemäß definierten mittleren Orientierungswinkel in Beziehung zu bringen, der zugleich einen anschaulicheren Ausdruck des Orientierungszustandes erlaubt. Dafür können wir dann die Ausdrücke anwenden, die in der vorangehenden IX. Mitteilung schon in allgemeiner Form sowie für den speziellen Fall des hier betrachteten 11. Kratky-schen Grenzfalles hergeleitet wurden.

4. Die verschiedenen Drehungsansätze und das Röntgenbild.

Schon O. Kratky hat ausführlich gezeigt, wie die Schwärzungsintensität längs des Debye-Scherrer-Kreises im Röntgenbild für diatrope und paratrope Interferenzen nach seinem Kettenmodelle verlaufen soll[11]). Sie ist für diatrope

[11]) O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 219 (1933); **84**, 165 (1938); **86**, 251 (1939).

Interferenzen identisch mit der Häufigkeitsfunktion $J_\alpha : J_0$, für paratrope etwas verwickelter, aber von sehr ähnlicher Art.

Zieht man die Darstellung dieser Häufigkeitsfunktion in Fig. 4 heran, dann ist es sofort klar, daß mit Hilfe des Röntgenbildes eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Ansätzen sehr wohl möglich ist. Die erste diesbezügliche experimentelle Untersuchung unserer Fäden gemeinsam mit Kratky[12]), ergab einen dem $\sin\alpha$-Ansatz mit befriedigender Annäherung entsprechenden Intensitätsverlauf.

Aus dem Winkel, über den sich die Interferenzen erstrecken, läßt sich auch der Bereich, über dem integriert werden soll, ablesen. Die äußere Begrenzung der Interferenzbogen gibt nämlich den Wert des Grenzwinkels α_g in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie wieder.

Diese Tatsachen und das Ergebnis, zu dem wir im 3. Abschnitt gelangt sind, berechtigen dazu, für weitere Untersuchungen ausschließlich die auf den Sinusansatz gegründeten Formeln in Anwendung zu bringen, zumal derselbe der plausibelste ist.

5. Zusammenfassung.

Die theoretischen Grundlagen des Kratky-schen Kettenmodelles (II. Kratky'schen Grenzfalles) für die quantitative Beschreibung des Deformationsvorganges werden diskutiert und erweitert. Es wird gezeigt, daß das Ergebnis der Auswertung der theoretischen Beziehungen für die Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung als Funktion des Dehnungsgrades weitgehend unabhängig ist von speziellen Annahmen über die relative Drehungsgeschwindigkeit der Elementarteilchen bei der Dehnung. Es darf daher angenommen werden, daß jede Art der Streckung des Kettenmodelles in dieser Beziehung praktisch gleichberechtigt ist.

Die Untersuchung der Schwärzungsintensität längs der Debye-Scherrer-Kreise in den Röntgenaufnahmen läßt eine feinere Unterscheidung des der Teilchendrehung zugrunde liegenden Ansatzes zu. Die experimentellen Ergebnisse sind hier in befriedigender Weise in Übereinstimmung mit der Annahme, daß die relative Geschwindigkeit der Teilchendrehung proportional dem Sinus des jeweiligen Orientierungswinkels erfolgt.

Die mit Hilfe des Sinusansatzes hergeleiteten theoretischen Beziehungen bieten daher eine hinreichend gesicherte Grundlage für weitere Arbeiten und dürfen unter gewissen Voraussetzungen angewandt werden. (Zu berücksichtigen ist die Tatsache, daß ein und derselbe experimentelle Dehnungsgrad bei verschieden starker Quellung nicht die gleiche Orientierung hervorruft und daß er noch unbekannte Dehnungsanteile enthält, die sich dem modellmäßigen theoretischen Dehnungsgrad überlagern.)

* * *

Diese Arbeit wurde durch Mittel aus dem „Hoogewerff-Fonds" in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn P. Platzek danken wir für Mitarbeit bei den Rechnungen.

[12]) O. Kratky, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Ueber den mizellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen VIII[1]).

Weitere optische Untersuchungen an den Hermans'schen Hydratzellulosefäden und an Azetylzellulosefilmen.

Von O. Kratky (Wien) und P. Platzek (Breda, Holland).

(Eingegangen am 27. Mai 1939)

In einer vorhergehenden Arbeit[2]) war versucht worden, die an stark gequollenen Hermans'schen Hydratzellulosefäden gemessene Doppelbrechung in ihre einzelnen Summanden zu zerlegen, also die Beiträge der Eigen-, Stäbchen- und Spannungsdoppelbrechung getrennt zu erfassen. Dabei ergab sich, daß es erstens möglich ist, nach den Formeln der Wiener'schen Theorie die auftretende Stäbchendoppelbrechung wenigstens in erster Näherung zu berechnen[3]), und daß zweitens

[1]) VII. Mitteilung: P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **86**, 245 (1939).

[2]) VI. Mitteilung: O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. **84**, 268 (1938).

[3]) In der VI. Mitteilung (loc. cit.) wurde auf S. 270 angegeben, daß die Berechnung der Stäbchendoppelbrechung nach der dort als Gleichung (2) bezeichneten Beziehung für $(n_a^2 - n_0^2)$ erfolgt sei. Dies ist eine irreführende Angabe. Tatsächlich wurden nach den dort als (1) bezeichneten Beziehungen für n_a^2 und n_0^2 die Größen n_a und n_0 getrennt berechnet und durch Differenzbildung die spezifische Stäbchendoppelbrechung bestimmt.

nach längerer Wärmebehandlung — „Stabilisierung" — der Effekt einer reinen Spannungsdoppelbrechung an diesen Objekten jedenfalls nicht sicher meßbar in Erscheinung tritt. Weiter konnte gezeigt werden, daß die nach Abzug der Stäbchendoppelbrechung von der Gesamtdoppelbrechung erhaltene Eigendoppelbrechung im großen und ganzen während der Dehnung einen Verlauf zeigt, wie er von einer mit flexiblen, jedoch undehnbaren Scharnieren arbeitenden Netztheorie[4]) gefordert wird, daß jedoch bei den größten Dehnungen sicherlich außerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichungen von diesem Modell auftreten.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Überlegungen mittels der zunächst auf eine handlichere Form gebrachten Theorie noch etwas weitergeführt und ferner schon früher an Azetylzellulose durchgeführte Experimente neu diskutiert. Das Ziel ist in allen Fällen eine rationelle Erfassung des optischen Verhaltens, einerseits unter Zuhilfenahme der Wiener'schen Theorie, anderseits im Sinne der in den vorhergehenden Mitteilungen entwickelten Modelltheorien über den Mechanismus der mizellaren Orientierung.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei eine Bemerkung über den Sinn solcher Modellbetrachtungen angebracht. Sie erfolgten keineswegs in der Hoffnung oder Überzeugung, daß sich das Verhalten der Faserstoffe bei der Deformation in allen Zuständen mit ihrer Hilfe wiedergeben lassen würde. Die Durcharbeitung von Modellen, welche — nach qualitativen experimentellen Erfahrungen — zur Hoffnung berechtigen, daß sie das tatsächliche Verhalten in irgendeinem Bereich wenigstens annähernd decken könnten, scheint uns aber ein aussichtsreicher Weg, um auf der Grundlage einer quantitativen experimentellen Prüfung, einer Absteckung des Anwendungsbereiches und der Diskussion der Abweichungen über ihre entsprechende Modifikation und Verfeinerung zu einer immer weitergehenden Annäherung an die reale mizellare Struktur zu gelangen und damit deren Bauprinzip allmählich zu entschleiern.

I. Zusammenhang zwischen Dehnung und Doppelbrechung bei ideal lockeren Netzen.

Wie bereits in der VI. Mitteilung ausgeführt wurde, ist die spezifische Eigendoppelbrechung $\frac{\Gamma_E}{d}$ eines ungequollenen, ideal lockeren Netzes mit flexiblen, aber undehnbaren Scharnieren bei Zugrundelegung des Sinusansatzes für die Drehung der einzelnen Kettenglieder mit dem Dehnungsgrad v durch die Beziehung verknüpft:

$$\frac{\Gamma_E}{d} = K \int_0^{2 \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{k}} \frac{k^2 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\alpha}{2}\right)^2 \sin \alpha}{\left(1 + k^2 \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}\right)^2} \left\{ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{(1 - \sin^2 \alpha \cdot \sin^2 \beta)\,(1 - \operatorname{tg}^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta)}{1 + \operatorname{tg}^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta} \, d\beta \right\} d\alpha, \qquad (1)$$

$\leftarrow\!\!-\!\!-\!\!-

durch Integration nach Teilen:

$$I_\beta = \frac{\pi}{4}(2 - 3\sin^2\alpha).$$

Wir schreiben daher:

$$\frac{\Gamma_E}{d} = K\frac{k^2\pi}{4}\int_0^{2\,\mathrm{arc\,tg}\frac{1}{k}} \frac{\left(1+\mathrm{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}{\left(1+k^2\mathrm{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}\sin\alpha\cdot(2-3\sin^2\alpha)\cdot d\alpha$$

und erhalten nach den Substitutionen

$$\mathrm{tg}\frac{\alpha}{2} = u \qquad (3)$$

und

$$\frac{1}{k} = l \qquad (3')$$

die Beziehung:

$$\frac{\Gamma_E}{d} = 2K l^2\pi\int_0^l \frac{u^5 - 4u^3 + u}{(l^2+u^2)^2(1+u^2)^2}\,du,$$

die schließlich durch Partialbruchzerlegung die Endformel

$$\frac{\Gamma_E}{d} = K\frac{l^2\pi}{(l^2-1)^2}\left[\frac{6(l^2+1)}{l^2-1}\ln\frac{2}{l+1} + \frac{l^4+2l^2+1}{2l^2} + \frac{6l^2}{l^2+1}\right] \qquad (4)$$

ergibt. l ist über τ von v abhängig {(3'), (1'), (2), (2')} und kann so der Zusammenhang der spezifischen Eigendoppelbrechung $\frac{\Gamma_E}{d}$ mit dem Dehnungsgrad v entnommen werden.

Der Endwert E von $\frac{\Gamma_E}{d}$ für maximale Dehnung, d. i. $\tau = \infty$, ergibt sich aus (1'), (3') und (4) leicht zu

$$E = \left(\frac{\Gamma_E}{d}\right)_{Max.} = K\frac{\pi}{2}.$$

Der Quotient aus $\frac{\Gamma_E}{d}$ und $\left(\frac{\Gamma_E}{d}\right)_{Max.}$ ist nun definitionsgemäß mit dem in der VI. Mitteilung mit f bezeichneten Faktor identisch: [5])

$$f = \frac{\Gamma_E}{d} : \left(\frac{\Gamma_E}{d}\right)_{Max.} = \frac{2l^2}{(l^2-1)^2}\left[\frac{6(l^2+1)}{l^2-1}\ln\frac{2}{l+1} + \frac{l^4+4l^2+1}{2l^2} + \frac{6l^2}{l^2+1}\right]. \qquad (5)$$

[5]) Als f wurde jene Zahl bezeichnet, mit welcher der Endwert einer Doppelbrechungsart bei völliger Orientierung multipliziert werden muß, um den Einfluß der Lagenverteilung bei unvollständiger Orientierung zur Geltung zu bringen.

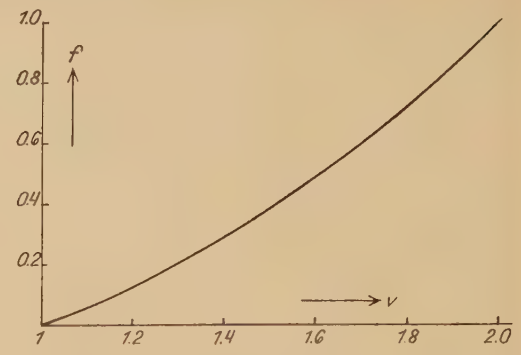


Fig. 1. Spezifische Eigendoppelbrechung eines ideal lockeren Netzes (II. Grenzfall) als Funktion des Dehnungsgrades v, ausgedrückt als Bruchteil f des Wertes für vollständige Parallelrichtung der Mizellen.

In Fig. 1 ist diese Größe als Funktion des Dehnungsgrades dargestellt. Die Kurve ist praktisch identisch mit der in der VI. Mitteilung durch graphische Integration ermittelten (dort Fig. 4, S. 275).

II. Die Doppelbrechung der Hermansschen Hydratzellulosefäden.

Wir wollen nun versuchen, den in Fig. 1 dargestellten Zusammenhang auf die Doppelbrechung der Hermans'schen Fäden anzuwenden. Dazu gehen wir von der in der VI. Mitteilung abgeleiteten Beziehung aus:

$$G = f\,d\left(\frac{E}{q} + S\right). \qquad (6)$$

G bedeutet die gemessene Gesamtdoppelbrechung, d die Dicke, q den Quellungsgrad, S die für vollständige Orientierung berechnete spezifische Stäbchendoppelbrechung und E schließlich die auf den ungequollenen Zustand und vollständige Orientierung bezogene spezifische Eigendoppelbrechung, welche Größe wir im folgenden als die für das betrachtete Material charakteristische Eigendoppelbrechung bezeichnen wollen.

Wir stellen uns nun die Aufgabe, G unter Zuhilfenahme der experimentell gemessenen Werte von d und q zu berechnen. S soll nach der Wiener'schen Theorie ermittelt werden und für E der in der VI. Mitteilung abgeleitete Wert von

$$E = 30\cdot 10^{-3}$$

benützt werden. Für f schließlich wird der für die betreffenden Dehnungsgrade v aus Fig. 1 sich ergebende Wert eingesetzt. Wir versuchen also, die Gesamtdoppelbrechung unter Benützung gewisser experimenteller Größen auf Grundlage der Wiener'schen Theorie einerseits und der in den vorhergehenden Mitteilungen entwickelten Netztheorie anderseits vorauszuberechnen.

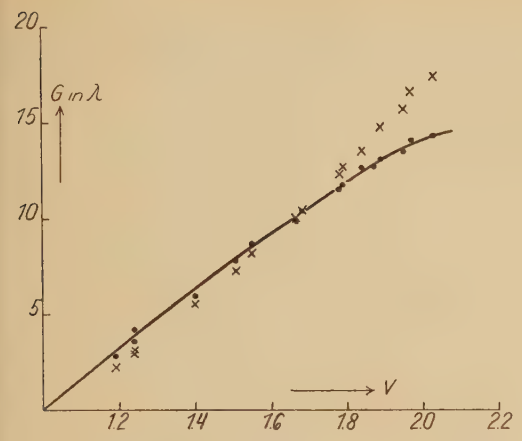


Fig. 2. Gesamtdoppelbrechung G naß gedehnter Hermans'scher Hydratzellulosefäden als Funktion des Dehnungsgrades v. Punkte: experimentell; Kreuze: berechnet mit $E = 30 \cdot 10^{-3}$; Kurve: Ausgleich der experimentellen Werte.

Fig. 2 stellt das Ergebnis einer solchen Prüfung an naß gedehnten Hermans'schen Hydratzellulosefäden dar, die seit ihrer Herstellung noch nicht entquollen waren. Die experimentellen Werte (Punkte) sind aus der VI. Mitteilung entnommen (dort Fig. 1, S. 273) und konnten befriedigend durch eine glatte Kurve approximiert werden. Die nach (6) berechneten G-Werte sind als Kreuze eingezeichnet. Die Tabelle I enthält alle zahlenmäßigen Unterlagen: v, d und q (unmittelbar aus dem Experiment), f (mittels v aus Fig. 1) und S [(nach Wiener[6]) unter Zuhilfenahme von q]. In der drittletzten Spalte sind dann die mittels

$$E = 30 \cdot 10^{-3}$$

nach (6) theoretisch ermittelten Gesamtdoppelbrechungswerte in Vielfachen der Wellenlänge des mittleren Grün im Tageslicht ($\lambda = 550\,\mu\mu$) aufgeführt, in der letzten Spalte schließlich die experimentellen G-Werte.

Tabelle I.

v	d in mm	q	f	S $n_1 = 1{,}535$ $n_2 = 1{,}335$	G in λ, ber. ($E = 30 \cdot 10^{-3}$)	G in λ, ber. ($E = 38 \cdot 10^{-3}$)	G in λ, exp.
1,19	1,062	5,40	0,114	$4{,}60 \cdot 10^{-3}$	2,24	2,57	2,82
1,24	1,040	5,40	0,153	$4{,}60 \cdot 10^{-3}$	2,94	3,37	3,60
1,24	0,998	4,96	0,159	$4{,}90 \cdot 10^{-3}$	3,10	3,48	4,22
1,40	0,930	4,86	0,293	$5{,}00 \cdot 10^{-3}$	5,53	6,35	6,0
1,51	0,886	4,77	0,395	$5{,}10 \cdot 10^{-3}$	7,25	8,25	7,8
1,55	0,840	4,38	0,433	$5{,}40 \cdot 10^{-3}$	8,10	9,30	8,7
1,66	0,803	4,30	0,554	$5{,}46 \cdot 10^{-3}$	10,05	11,90	10,0
1,68	0,787	4,16	0,573	$5{,}60 \cdot 10^{-3}$	10,45	12,05	10,4
1,78	0,760	4,12	0,688	$5{,}62 \cdot 10^{-3}$	12,38	14,11	11,5
1,79	0,735	3,89	0,700	$5{,}83 \cdot 10^{-3}$	12,68	14,55	11,8
1,84	0,725	3,81	0,764	$5{,}80 \cdot 10^{-3}$	13,51	15,84	12,7
1,87	0,703	3,70	0,790	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$	14,21	16,41	12,7
1,89	0,705	3,76	0,829	$5{,}95 \cdot 10^{-3}$	14,77	17,01	13,1
1,95	0,687	3,64	0,885	$6{,}03 \cdot 10^{-3}$	15,75	18,20	13,5
1,97	0,671	3,57	0,942	$6{,}10 \cdot 10^{-3}$	16,66	19,21	14,1
2,03	0,658	3,53	1,000	$6{,}13 \cdot 10^{-3}$	17,49	20,25	14,4

Beim Vergleich der rein experimentellen mit den berechneten Werten fallen zwei Abweichungen auf. Die eine ist das beträchtliche Nachhinken der Meßpunkte hinter den theoretischen Werten bei Dehnungsgraden über $v = 1{,}7$ und die andere umgekehrt das Zurückbleiben der berechneten Punkte unterhalb $v = 1{,}7$.

Der erstere Effekt war zu erwarten, da ja auch die Röntgenuntersuchung ergeben hatte, daß bei Dehnungen über 90 Proz. eine erhebliche Orientierungsverbesserung nicht mehr auftritt (VII. Mitteilung). Da dieser Effekt sicher nicht schlagartig bei $v = 1{,}9$ einsetzt, ist es durchaus plausibel, daß er sich schon in der Gegend von $v = 1{,}7$ bemerkbar zu machen beginnt. Es war ja auch nach der Photometrierung eines Röntgendiagrammes, das von einem um 82 Proz., allerdings im trockenen Zustand, gedehnten Faden stammte, ersichtlich, daß die Güte der Orientierung deutlich hinter der nach der Theorie für ideal lockere Netze geforderten zurückblieb. Eine modellmäßige Deutung dieses Befundes soll weiter unten versucht werden.

Unter diesen Umständen ist aber auch der in Tabelle I der VI. Mitteilung erhaltene Mittelwert für die charakteristische Eigendoppelbrechung von $E = 30 \cdot 10^{-3}$ nicht ganz zutreffend, da dieser Wert unter der Voraussetzung erhalten worden war, daß wegen der großen Dehnung die Orientie-

[6]) Eine ausreichende Erläuterung der Wienerschen Theorie findet sich z. B. in: H. Ambronn und A. Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1926).

rung praktisch vollständig ist und der Verteilungsfaktor f in guter Näherung gleich 1 gesetzt werden darf. Schließen wir aus den erwähnten Röntgenuntersuchungen, daß der Verteilungsfaktor f auch bei maximaler Dehnung kaum größer werden kann, als die Theorie für einen Dehnungsgrad zwischen 1,85 und 1,90 ergibt, so führt dies zu einer Korrektur der Tabelle I aus der VI. Mitteilung, indem man dort nicht mehr mit $f = 1$, sondern mit etwa $f = 0{,}79$ (für $v = 1{,}87$) zu rechnen hat. Man erhält dann durch Benützung der Beziehung (6) als Mittel für die charakteristische Eigendoppelbrechung des gequollenen Fadens:

$$E = 38 \cdot 10^{-3}.$$

Dieser Wert liegt dem direkt an maximal gedehnten und dann getrockneten Hermans'schen Fäden gemessenen von etwa $40 \cdot 10^{-3}$ recht nahe. Allerdings ist zu bedenken, daß auch dieser Faden, wie aus röntgenographischen Untersuchungen hervorgeht (VII. Mitteilung sowie bisher noch nicht publizierte Versuche) keine wesentlich bessere Orientierung aufweist als die noch gequollenen Fäden. Der Verteilungsfaktor des trockenen Fadens wird also auch in der Nähe von 0,79 liegen, aber etwas größer sein. Der obere Grenzwert der charakteristischen Eigendoppelbrechung des trockenen Fadens ergibt sich dann zu

$$E_{trocken} = \frac{40 \cdot 10^{-3}}{0{,}79} \approx 50 \cdot 10^{-3}.$$

Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem an merzerisierter Ramiefaser erhaltenen, die ja auch aus Hydratzellulose besteht[7]) und nach röntgenographischen Befunden nahezu ideal geordnet ist ($f = 1$). So findet Frey-Wyssling[8]) $49 \cdot 10^{-3}$, Preston[9]) $54 \cdot 10^{-3}$.

Demgegenüber ist also der für die Deutung des optischen Verhaltens gequollener Fäden zu verwendende Wert von $38 \cdot 10^{-3}$ zu klein. Eine genaue Festlegung der Größe dieser Diskrepanz steht wohl noch aus; es kommt uns aber im Moment vor allem auf die neuerliche Feststellung an, daß es nicht möglich zu sein scheint, die Gesamtdoppelbrechung eines gequollenen Präparates aus der am trockenen Faden gemessenen Eigendoppelbrechung und der nach Wiener berechneten Stäbchendoppelbrechung zusammenzusetzen. Anomalien einer möglicherweise verwandten Natur hat Frey-Wyssling[10]) in Fortführung von Untersuchungen Kanamaru's[11]) bei in Wasser gequollener Ramiefaser eingehend untersucht. Die Anwendung des Immersionsverfahrens zur Bestimmung der Brechungsexponenten ermöglicht aber das Auftreten andersartiger Fehlerquellen, so daß eine vergleichende Diskussion mit den vorliegenden Messungen wenig Sinn hat.

Es läßt sich derzeit nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Ursache der Diskrepanz an der Eigendoppelbrechung liegt, die beim Quellungsvorgang irgendeine Änderung erfährt oder an der Stäbchendoppelbrechung im Sinne einer Unstimmigkeit der Wiener'schen Theorie. Da die Anwendung dieser Theorie schon in der VI. Mitteilung zu durchaus sinnvollen Resultaten geführt hat — wenn auch von einem strengen Beweis noch keine Rede sein konnte —, so wollen wir als Arbeitshypothese weiter ihre Gültigkeit voraussetzen und die geänderte Eigendoppelbrechung des gequollenen Fadens zur Diskussion stellen.

Bei den Hermans'schen Fäden darf als sicher gelten, daß im gequollenen Zustand ein nicht unerheblicher Teil der Zellulose in amorpher Form vorliegt. Wenn auch diese Anteile, in denen immerhin die Moleküle annähernd parallel verlaufen werden, einen nennenswerten Beitrag zur Eigendoppelbrechung liefern, so werden wir doch annehmen dürfen, daß dieser weit geringer ist, als für eine entsprechende Menge in kristallisierter Form. Eine solche Auffassung erscheint um so mehr berechtigt, als Thiessen und Wittstadt[12]) einen analogen Nachweis für Kautschuk erbracht haben. Für die charakteristische Eigendoppelbrechung ergeben sich dann natürlich kleinere Werte als für den getrockneten Faden, der zu einem größeren Bruchteil aus kristallisierter Zellulose besteht.

Wir betrachten also

$$E = 38 \cdot 10^{-3}$$

als die charakteristische Eigendoppelbrechung des gequollenen Fadens und erhalten mittels dieses neuen Wertes und der experimentellen Daten aus Tabelle I in demselben Rechenvorgang wie früher die in der vorletzten Spalte angegebene Gesamtdoppelbrechung. Fig. 3 bringt dann den neuerlichen Vergleich mit dem Experiment.

[7]) Die Dichte ist allerdings etwas größer als die der wiedergefällten Hydratzellulose, was bei exakter Diskussion in Betracht zu ziehen wäre.

[8]) A. Frey-Wyssling, Helvet. chim. Acta **19**, 900 (1936).

[9]) J. M. Preston, Trans. Faraday Soc. **29**, 65 (1932).

[10]) A. Frey-Wyssling, Helvet. chim. Acta **18**, 1428 (1935).

[11]) K. Kanamaru, Helvet. chim. Acta **17**, 1037, 1425 (1934).

[12]) P. A. Thiessen und W. Wittstadt, Z. physik. Chem. Abt. B **41**, 33 (1938) konnten einen Anstieg der Doppelbrechung durch spontane Kristallisation bei konstanter Länge feststellen.

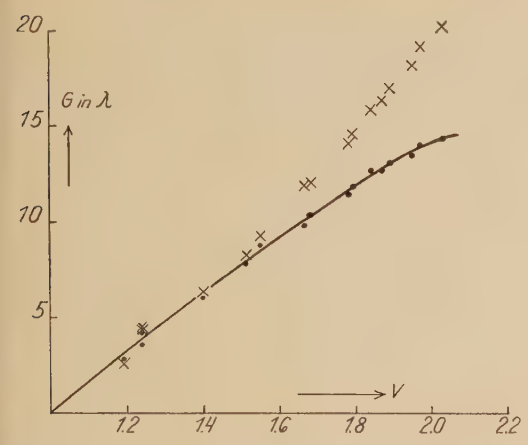


Fig. 3. Gesamtdoppelbrechung G naß gedehnter Hermans'scher Hydratzellulosefäden als Funktion des Dehnungsgrades v. Punkte: experimentell; Kreuze: berechnet mit $E = 38 \cdot 10^{-3}$; Kurve: Ausgleich der experimentellen Werte.

Wie ersichtlich, wird die Abweichung unterhalb $v = 1{,}50$ ganz unbedeutend, so daß in diesem Bereich von einer Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit des Quellungsgrades gesprochen werden kann. Das auffällige Zurückbleiben der gemessenen Doppelbrechungswerte bei Dehnungen über 1,50 hängt offenbar mit Abweichungen vom Verhalten des ideal lockeren Netzes mit undehnbaren Scharnieren zusammen.

Hier soll noch festgehalten werden, daß die bei größeren Dehnungen auftretenden Abweichungen in einem gewissen Umfang von den speziellen Versuchsbedingungen abhängen. So ändern z. B. schon aus ein und derselben Viskoselösung hergestellte Fäden im Verlaufe von einigen Wochen ihr Verhalten. An ganz frischen maximal gedehnten Fäden konnten Doppelbrechungen von 17 λ gemessen werden (Tabelle I der VI. Mitteilung), während man an den schon etwas gealterten Fäden, wie Fig. 3 zeigt, bloß einen Endwert von 15 λ erhält. Anscheinend paßt sich also ganz frisches Versuchsmaterial den theoretischen Forderungen noch besser an als die in Fig. 2 und 3 wiedergegebenen Messungen.

Die Hermans'schen Fäden zeigen also am Anfang der Dehnung einen Doppelbrechungsanstieg wie ein ideal lockeres Netz mit flexiblen, jedoch undehnbaren Scharnieren, dessen Glieder sich bei der Deformation etwa gemäß dem Sinusansatz in die Dehnungsrichtung hineindrehen. Allmählich wird aber, entgegen den Forderungen eines solchen Modells, die Drehung immer mehr blockiert, ohne daß aber deshalb die Dehnbarkeit zu Ende wäre. Das gleiche schon in der vorhergehenden Mitteilung von Hermans, Kratky und Platzek mit röntgenographischen Hilfsmitteln erkannte Verhalten hat dort die Auffassung nahegelegt, daß die Dehnung nunmehr zunehmend auf Kosten eines amorphen Anteiles erfolgt.

Allerdings ist dann eine gewisse Parallelisierung der Fadenmoleküle in diesen amorphen Anteilen zu erwarten, die aber, wieder in Analogie zu Ergebnissen von Thiessen und Wittstadt[13]), an Kautschuk nur einen geringen Anstieg der Doppelbrechung verursachen wird, womit das Manko an Doppelbrechung bei höheren Dehnungen erklärt wäre.

Diese Deutung könnte als Widerspruch der Auffassung von Hermans[14]) verstanden werden, der vom Beginn der Deformation an eine Dehnung der amorphen Bereiche vermutet. Der Gegensatz klärt sich aber sofort durch die Bemerkung auf, daß wir den Faden nicht unmittelbar nach der Deformation untersuchen, sondern (VI. Mitteilung, S. 273) vor jeder Messung den Faden „stabilisierten", d. h. längere Zeit in Wasser auf 100° erwärmten. Dabei kommt es zu einer weitgehenden Kontraktion der Zwischenbereiche, die bei Bestehen einer netzartigen Verhängung notwendig zu einem Nachorientieren der kristallisierten Bereiche führt. Diese Nachorientierung gibt sich in einem spontanen Anstieg der Doppelbrechung unmittelbar nach der Deformation zu erkennen, ein Effekt, der mit Sicherheit festgestellt werden konnte, auf dessen quantitative Wiedergabe und weitere Diskussion wir aber zunächst verzichten. Wenn nun vor jeder Messung die amorphen Bereiche wieder nahezu in ihren ursprünglichen Zustand gelangen, dann dürfen wir bei der Diskussion der Meßwerte eine Dehnung dieser Zwischenbereiche für den Anfangsteil der Kurve überhaupt außer acht lassen und sie genähert als nur flexibel, jedoch undehnbar betrachten. Das im weiteren Verlauf — ab 50 Proz. Dehnung — immerhin erfolgende Nachhinken der tatsächlich gefundenen Doppelbrechung hinter der theoretisch berechneten ist dann auf zunehmende Blockierung in der Drehung der kristallisierten Bereiche zurückzuführen, welche den Scharnieren eine das Stabilisieren überdauernde und mit zunehmender Dehnung immer mehr ansteigende Deformation erteilt.

Man wird sich die Frage stellen, ob der Verlauf der Doppelbrechung bei der Dehnung nicht auch unter Annahme eines mizellaren Gleitens

[13]) P. A. Thiessen und W. Wittstadt, loc. cit. Knick in der Doppelbrechungsdehnungskurve bei Einsetzen der Kristallisation.

[14]) P. H. Hermans und A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. **82**, 58 (1938).

(erster Grenzfall) verstanden werden kann. Es sei nun festgehalten, daß bei Annahme eines entsprechenden E-Wertes eine ziemlich gute Wiedergabe der Kurvenform auch für diesen Fall möglich ist. Dennoch möchten wir aber eine Deutung zurückstellen, welche ein dem ersten Grenzfall nahestehendes Verhalten annimmt, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der zur Interpretation einzuführende E-Wert betrüge etwa $70 \cdot 10^{-3}$, wofür keine plausible Erklärung gegeben werden kann.

2. Die Röntgenuntersuchungen gemeinsam mit Hermans und Platzek (VII. Mitteilung) sprechen zugunsten eines Netzmechanismus.

3. Das mechanische Verhalten der Hydratzellulose, von dem einen von uns an Hydratzellulosefilmen[15]), von Hermans[16]) besonders eingehend an den hier untersuchten Objekten studiert, hat ebenfalls die Annahme einer Netzstruktur nahegelegt.

Der Sinn der optischen Untersuchungen war es also weniger, diese zur Entscheidung über den Mechanismus der Deformation heranzuziehen, als vielmehr die Ergebnisse im Hinblick auf die vorangestellte Annahme einer Netzstruktur zu diskutieren.

Der Verlauf der Doppelbrechung etwa in der ersten Hälfte der Dehnung konnte also im Sinne dieser Annahme befriedigend interpretiert werden, während für die zweite Hälfte der Dehnung jedenfalls zusätzliche Annahmen erforderlich sind. Ob die eingeführte Vorstellung von der Dehnung der amorphen Zwischenbereiche eine endgültige Deutung darstellt, kann wohl im Augenblick noch nicht entschieden werden.

Nach neueren Ergebnissen von P. H. Hermans, die uns durch das Entgegenkommen dieses Autors vor Drucklegung bekannt wurden, bezieht man unter Verwendung der Quellungsanisotropie als Orientierungsmaß den Dehnungsgrad zweckmäßig auf den trockenen Zustand. Es ist noch nicht klar, inwieweit die Verwendung der derart definierten Dehnung auch bei röntgenographisch oder optisch festgestellter Orientierung angebracht ist. Jedenfalls liegt eine Erweiterung oder Modifikation der modellmäßigen Grundlagen gerade bei den im vorliegenden behandelten hochgequollenen Fäden durchaus im Bereiche der Möglichkeit, und man wird gut daran tun, die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie in der ersten Hälfte der Dehnnng als ein zunächst formales Ergebnis hinzunehmen, das wohl zweifellos auch im Verlaufe der weiteren Diskussion eine Bedeutung beibehalten wird, dem aber sehr ein modifizierter physikalischer Inhalt unterstellt werden könnte.

III. Die Doppelbrechung gedehnter Azetylzellulosefilme.

Zu dem Zeitpunkt, als die in der IV. Mitteilung[17]) wiedergegebenen Doppelbrechungs-Dehnungskurven für Azetylzellulose bestimmt wurden, war die Brauchbarkeit der Wiener'schen Theorie für gequollene Gele sehr in Frage gestellt sowie der Einfluß einer eventuell auftretenden Spannungsdoppelbrechung noch nicht genügend geklärt, und es mußte deshalb eine quantitative Auswertung der Versuchsdaten unterbleiben. Da nun die Anwendbarkeit der Wiener'schen Theorie wahrscheinlich geworden ist und die Erkenntnis gewonnen wurde, daß Spannungsdoppelbrechungseffekte an Zellulosepräparaten im gequollenen Zustand bei genügend langsamer Dehnung wenigstens in erster Näherung außer acht gelassen werden dürfen, soll eine neuerliche, und zwar so weit als möglich quantitative Diskussion dieser Versuche vorgenommen werden.

In Fig. 4 sind noch einmal die Doppelbrechungs-Dehnungskurven für Azetylzellulosefilme nach den Messungen von Breuer, Kratky und Saito[17]) dargestellt (Kreise). Außer den spezifischen Doppelbrechungswerten ist das im allgemeinen bei der Dehnung sich verändernde Volumen des Films ersichtlich (Kreuze), bezogen auf das Volumen bei Beginn der Dehnung $\left(\frac{V}{V_0}\right)$. Dieses wieder durch den bei jeder Figur angegebenen Quellungsgrad zu Beginn der Dehnung q' mit dem Trockenvolumen verknüpft. Das Produkt von q' und $\frac{V}{V_0}$ stellt also den sich verändernden Quellungsgrad q im Verlaufe der Dehnung dar.

Da von vornherein wahrscheinlich war, daß bei diesen Deformationen das mizellare Fließen eine große Rolle spielt[18]), soll einmal versucht werden, alle Kurven im Sinne des ersten Grenzfalles, also für freischwebende Mizellen zu interpretieren. Dabei wird die Gültigkeit der Wienerschen Theorie vorausgesetzt und von einer Span-

[15]) O. Kratky, Kolloid-Z. **70**, 14 (1935).

[16]) P. H. Hermans und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937); **82**, 58 (1938); **83**, 71 (1938); **86**, 107 (1939).

[17]) F. Breuer, O. Kratky und G. Saito, Kolloid-Z. **80**, 139 (1937).

[18]) Dies könnten wir u. a. auch aus Analogiegründen zu bisher unveröffentlichten röntgenographischen Untersuchungen an Nitrozellulosefilmen schließen.

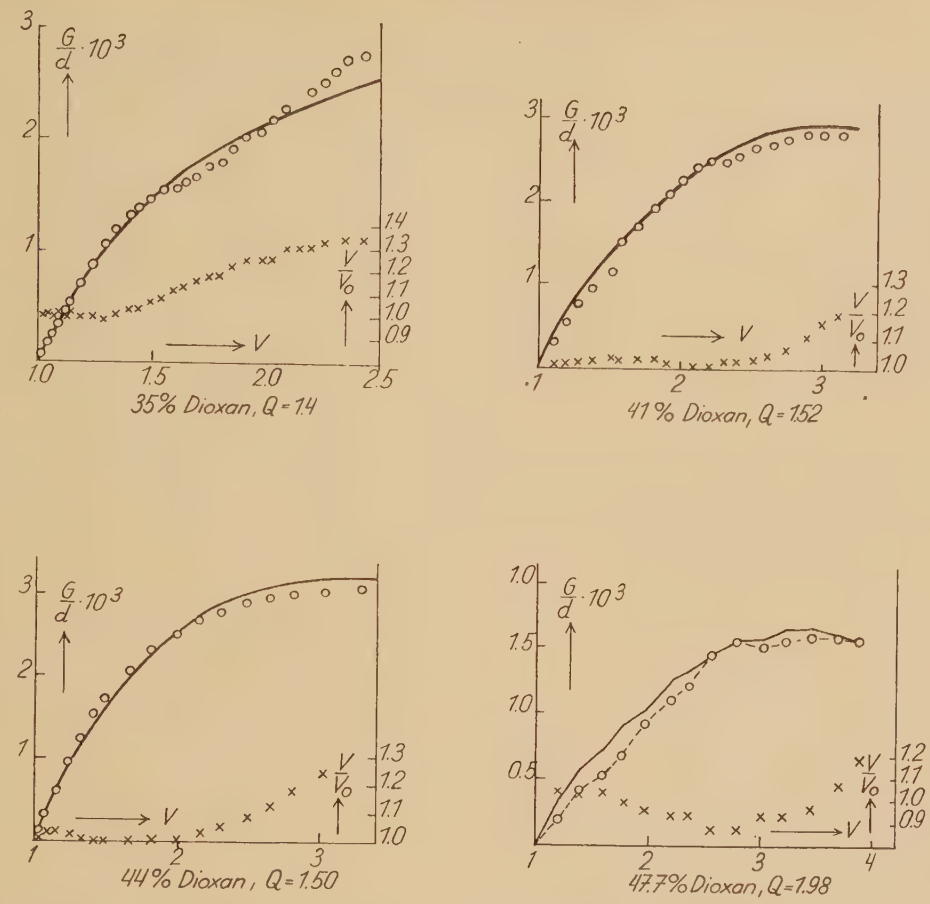


Fig. 4. Spezifische Doppelbrechung von gequollenen Azetatzellulosefäden in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad. Kreise: gemessene Doppelbrechung. Kreuze: Volumen während der Dehnung. Kurven: berechnete Doppelbrechung.*)

nungsdoppelbrechung abstrahiert. Die Grundlage der Auswertung bildet wieder die Beziehung (6), die wir, nach E aufgelöst, nochmals anschreiben:

$$E = q\left(\frac{G}{d\,f} - S\right). \qquad (6')$$

Der Gang der Auswertung erfolgt in zwei Schritten. Im ersten wird aus einem Punkt jeder Kurve, also unter Verwendung der experimentell bestimmten Größen $\frac{G}{d} = n_a - n_0$ und q sowie des nach der Deformationstheorie des ersten Grenzfalles berechneten Faktors f und dem nach Wiener ermittelten S die charakteristische Eigendoppelbrechung E ausgerechnet. Im zweiten Schritt versucht man dann, mittels dieser E-Werte den Verlauf der ganzen Kurve, also $\frac{G}{d}$ gemäß

$$\frac{G}{d} = f\left(\frac{E}{q} + S\right) \qquad (6)$$

zu berechnen.

Die Größe f, welche den Einfluß der Abweichung von der völligen Parallelrichtung der Mizellen zur Geltung bringt und definitionsgemäß das Verhältnis der Eigendoppelbrechung beim betrachteten Orientierungsgrad zur Eigendoppelbrechung bei exakter Parallelrichtung darstellt, ist für den ersten Grenzfall, d. h. im Quellungsmittel quasi freischwebende Mizellen, aus Fig. 5 in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad zu entnehmen. Bezüglich der Ableitung dieser Größe sei auf die IV. Mitteilung[19]) verwiesen.

Bei der Berechnung der Stäbchendoppelbrechung nach Wiener[20]) ist die Kenntnis des mittleren Brechungsexponenten der Azetylzellu-

*) In den Figuren ist Q durch q' ersetzt zu denken.

[19]) Siehe Fußnote 17.
[20]) Siehe Fußnote 6.

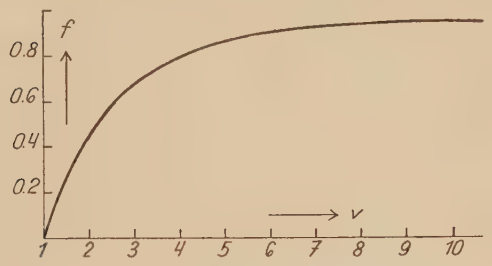


Fig. 5. Spezifische Eigendoppelbrechung bei einem System frei schwebender Mizellen (I. Grenzfall) als Funktion des Dehnungsgrades v, ausgedrückt als Bruchteil f des Wertes für vollständige Parallelrichtung der Mizellen.

lose sowie des Quellungsmittels erforderlich. Der mittlere Brechungsexponent der Azetylzellulose beträgt nach Messungen von A. Herzog an Azetatseide[21])

$$n = 1{,}4765,$$

sowie nach eigenen Messungen[22]) an den untersuchten Filmen:

$$n' = 1{,}4715.$$

Die für das folgende bedeutungslose Differenz kann auf Dichteunterschiede der Präparate von A. Herzog und uns zurückzuführen sein.

Viel schwieriger ist die richtige Ermittlung des Brechungsexponenten des flüssigen Bestandteiles des Mischkörpers, denn der Film absorbiert aus dem verwendeten Quellungsmittel bevorzugt das Dioxan und besitzt daher das Gemisch im Innern des Films eine zunächst unbekannte Zusammensetzung. Ihre Ermittlung kann in der Weise geschehen, daß man gewogene Mengen an Azetylzellulose in verschiedenen Gemischen von Dioxan und Wasser schüttelt und den Prozentgehalt des Dioxan vor und nach dieser Operation vergleicht[23]). Die daraus berechneten Werte für die Konzentration des Filmes sind in Tabelle II zusammengestellt, doch ist ersichtlich, daß ein einheitlicher Gang bei Veränderung der Außenkonzentration nicht vorliegt. Wir müssen uns daher mit der Feststellung begnügen, daß für eine Außenkonzentration zwischen 30 und 50 Proz. die Dioxankonzentration im Innern des Films zwischen 60 und 80 Proz. schwankt. Trotz dieser, vermutlich durch experimentelle Mängel bedingten Unsicherheit ist eine ausreichend genaue Abschätzung der Stäbchendoppelbrechung möglich.

Tabelle II.

Dioxangehalt des Quellungsmittels in Vol.-Proz.	47,30	44,45	39,00	32,50
Dioxangehalt nach dem Schütteln mit Azetylzellulose	45,35	42,15	37,05	30,35
Dioxangehalt im Inneren des Films, berechnet	64,3	79,1	75,2	84,2

[21]) A. Herzog, Die Untersuchung natürlicher und künstlicher Seiden (Dresden und Leipzig 1910).

[22]) Die Ermittlung des Brechungsexponenten der Filme erfolgte nach einer gemeinsam mit G. Saito ausgearbeiteten Methode, worüber an anderer Stelle noch berichtet werden wird. Sie besteht darin, daß man die zu untersuchende Substanz auflöst und mit der Lösung einen Film im Refraktometergefäß gießt. Der Film haftet an der Glasoberfläche und es kann sein Brechungsexponent nunmehr wie bei einer Flüssigkeit gemessen werden. Der Vorzug der Methode gegenüber dem Immersionsverfahren liegt vor allem in dem Wegfall aller Fehlerquellen, die mit dem Eindringen des Immersionsmittels in das zu untersuchende Objekt zusammenhängen. Natürlich ist die Methode auf solche Substanzen beschränkt, von denen man Filme gießen kann.

Wie hier nur angedeutet sei, erhält man bei der Ablesung im Refraktometer zwei Grenzen, deren Zustandekommen darauf zurückzuführen ist, daß der Film genähert Ringfaserstruktur besitzt. Die beiden abgelesenen Werte stehen dann in enger Beziehung zum Brechungsexponenten parallel und normal zur Mizellrichtung. Bei Azetylzellulosefilmen ergaben sich die Werte

$$n_1 = 1{,}4735 \quad \text{und}$$
$$n_2 = 1{,}4696,$$

während A. Herzog[19]) an Azetatseide nach der Immersionsmethode die Werte

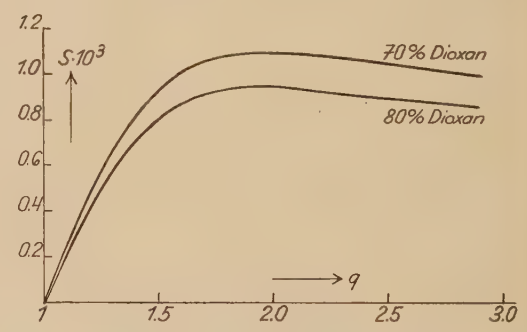


Fig. 6. Spezifische Stäbchendoppelbrechung S bei vollständiger Parallelrichtung der Mizellen in Abhängigkeit von Quellungsgrad q für Dioxan-Konzentrationen des Quellungsmittels im Inneren des Films von 70 und 80 Vol.-Proz.

In Fig. 6 wurde die spezifische Stäbchen-

$n_1 = 1{,}479$ (parallel zur Faserachse)
$n_2 = 1{,}474$ (normal zur Faserachse)

fand. Eine wichtige Anwendung dieser neuen Methode ist die Bestimmung des Brechungsexponenten von gequollenen Filmen, die mittels der Immersionsmethode keinesfalls einwandfrei festgestellt werden könnten.

[23]) Es handelt sich um Messungen gemeinsam mit G. Saito.

doppelbrechung bei vollständiger Parallelrichtung der Mizellen als Funktion des Quellungsgrades aufgetragen, und zwar für Innenkonzentrationen von 70 und 80 Proz. Die unsichere Kenntnis der Innenkonzentration bedingt also eine entsprechende Unsicherheit in der nach (6') berechneten Größe E, denn die Absolutwerte von S, welche ir die Beziehung eingehen, sind von der Innenkonzentration nach Fig. 6 doch recht abhängig. Günstigerweise fällt aber diese Unsicherheit bei der Berechnung von $\frac{G}{d}$ nach (6) wieder weitgehend heraus, und zwar, weil die verschiedenen S-Kurven in dem in Betracht kommenden Bereich der Quellungsgrade genähert parallelen Verlauf haben. Bei vollkommen parallelem Verlauf würde der Fehler ganz herausfallen, wenn das Volumen während der Dehnung konstant bliebe.

Tabelle III.

Dioxan-Konz. in Vol.-Proz.	v	$q = q' \frac{V}{V_0}$	f	$\frac{G}{d} \cdot 10^3$	$S \cdot 10^3$	$E \cdot 10^3$	q'
35	1,4	1,43	0,25	1,32	0,83	6,36	1,40
41	2,0	1,52	$0{,}46_2$	2,24	0,92	6,00	1,52
44	2,0	1,53	$0{,}46_2$	2,91	0,94	6,87	1,50
47,7	2,8	1,73	0,62	1,55	0,92	2,73	1,98

Die Tabelle III enthält alle zur Berechnung der E-Werte erforderlichen und aus Fig. 4, 5 und 6 zu entnehmenden Werte. Die mit diesen E-Werten erhaltenen $\frac{G}{d}$-Kurven sind dann in Fig. 4 als ausgezogene Kurven eingezeichnet[24]). Wenn auch eine völlige Übereinstimmung mit dem Experiment keinesfalls besteht, so gibt die Theorie doch charakteristische Merkmale im experimentellen Verlauf so gut wieder, daß man darin keinen Zufall sehen wird. Die größten Abweichungen treten wohl bei der kleinsten Quellung auf, wo auch schon in der IV. Mitteilung ein zwischen den beiden Grenzfällen liegendes Verhalten vermutet wurde.

Bemerkt sei noch, daß bei der Berechnung der Kurven für 35, 41 und 44 Proz. Dioxan als Quellungsmittel ausgeglichene Kurven für den Verlauf des Volumens verwendet wurden, während für 47,7 Proz. Dioxan die Einzelmessungen des Volumens selbst verwendet wurden. Man sieht bei dieser Kurve recht deutlich, daß manche Unstetigkeiten im experimentellen Verlauf von $\frac{G}{d}$ sich auch in der theoretischen Kurve wiederfinden, also offenbar ihren Grund in unregelmäßigen Änderungen des Volumens haben. Im großen und ganzen ist es aber belanglos, ob man mit der ausgeglichenen Volumskurve oder den Einzelwerten rechnet.

[24]) Bei Entnahme der S-Werte aus Fig. 6 wurde bei einer Außenkonzentration von 47,7 Proz. Dioxan eine Innenkonzentration von 80 Proz. angenommen, bei den anderen Außenkonzentrationen eine solche von 70 Proz. Auf den geringen Einfluß einer solchen Willkür auf den Verlauf der berechneten $\frac{G}{d}$-Kurven wurde bereits hingewiesen.

Es hat im Moment kaum einen Sinn, die zweifellos außerhalb der Meßgenauigkeit liegenden Abweichungen zwischen Experiment und Theorie vor einer sehr viel genaueren Bestimmung der Dioxankonzentration im Inneren, einer unabhängigen Prüfung der Wiener'schen Theorie und anderer Erweiterungen der theoretischen Grundlagen zu diskutieren.

Wir haben gesehen, daß die Vielgestaltigkeit der Kurven durch die Änderung des Volumens während der Dehnung zustande kommt, denn ein konstantes Volumen müßte, wie aus (6) sofort ersichtlich ist, zu einem der f-Kurve (also der Fig. 5), entsprechenden Verlauf führen. Diese Volumsänderungen hängen zweifellos mit den bei der Deformation auftretenden Spannungen zusammen. Eine rationelle Erfassung wird erst auf der Grundlage einer gleichzeitigen Messung dieser Spannungen möglich sein.

Wie die Tabelle III zeigt, errechnen sich bei der Deformation in verschiedenen Dioxan-Wasser-Gemischen ganz verschiedene E-Werte. Tragen wir als Funktion der Dioxan-Konzentration in der Außenflüssigkeit einerseits den Quellungsgrad[25]), anderseits die berechneten E-Werte auf, so ergibt sich, wie Fig. 7 zeigt, eine auffallende Antibasie, indem einem wechselnden Quellungsgrad eine abnehmende charakteristische Eigendoppelbrechung entspricht. Auch der schwach angedeutete Knick in der Quellungskurve, nämlich das Absinken bei steigender Dioxankonzentration in der Gegend von 41 proz. Dioxan macht sich in einem Wiederansteigen des E-Wertes sogar verstärkt bemerkbar. Wenn die ganze Überlegung sinnvoll ist, dann stellt also die charakteristische Eigendoppelbrechung des Films keine Konstante dar, sondern ist vom Quellungsgrad sehr stark ab-

[25]) Vgl. IV. Mitteilung, Fig. 5, S. 144.

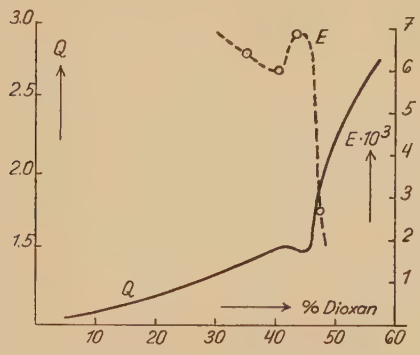


Fig. 7. Quellungsgrad und spezifische Eigendoppelbrechung E in Abhängigkeit von der Dioxan-Konzentration des Quellungsmittels.

hängig. Eine vorläufige Deutung ist in ganz analoger Weise wie bei der Hydratzellulose möglich, indem wir annehmen, daß mit wachsender Quellung der Übergang steigender Mengen kristallisierter Substanz in amorphe Substanz erfolgt. Eine unabhängige Prüfung einer derartigen Vorstellung auf röntgenographischem Wege ist natürlich anzustreben, doch eignete sich leider gerade Azetylzellulose dafür sehr schlecht. Entsprechende Versuche an Trinitrozellulose, die schärfere Röntgendiagramme gibt, sind im Gange.

Zusammenfassung.

1. Das bereits früher mitgeteilte Doppelintegral für den Verlauf der Eigendoppelbrechung bei fortschreitender Dehnung eines ideal lockeren Netzes wird rechnerisch ausgewertet und das Ergebnis graphisch dargestellt. Es wird damit jener mit f bezeichnete Faktor als Funktion des Dehnungsgrades berechnet, mit welchem man den Endwert einer Doppelbrechung bei völliger Orientierung der Mizellen multiplizieren muß, um der unvollständigen Ordnung bei kleinerer Dehnung Rechnung zu tragen.

2. Eine Prüfung der Netztheorie wird in der Weise vorgenommen, daß man die Gesamtdoppelbrechung im Verlaufe der Dehnung eines in Wasser gequollenen Hermans'schen Hydratzellulosefadens einerseits mißt und anderseits berechnet. Bei dieser Berechnung sind die folgenden experimentell zu bestimmenden Größen zu verwenden: Eigendoppelbrechung bei völliger Orientierung (charakteristische Eigendoppelbrechung), Dicke und Quellungsgrad für jeden Dehnungsgrad. Die Berechnung der in die Gesamtdoppelbrechung eingehenden Stäbchendoppelbrechung erfolgt nach Wiener, die Bestimmung des f-Wertes nach der unter 1. erwähnten Theorie.

Es zeigte sich, daß auf diesem Wege eine quantitative Wiedergabe der Gesamtdoppelbrechung bis zu Dehnungsgraden von etwa 1,5 möglich ist. Oberhalb dieses Wertes bleiben die experimentell bestimmten Doppelbrechungen hinter der nach der schematischen Netztheorie zu erwartenden zurück. Diese Ergebnisse stellen eine Ergänzung der bereits röntgenographisch erhaltenen Aussagen dar, daß die Netztheorie, welche mit starren Kettengliedern und flexiblen jedoch undehnbaren Scharnieren arbeitet, das deformatorische Verhalten der Hydratzellulosefäden bis etwa $v = 1{,}8$ befriedigend wiedergibt, bei größeren Dehnungen jedoch, entgegen den Aussagen der Theorie, keine wesentliche Orientierungsverbesserung mehr stattfindet.

3. Es wird eine Deutung durch die Annahme versucht, daß von dem Moment an, wo eine durch längeres Erwärmen nicht mehr zu beseitigende Blockierung des Netzes eintritt, die Scharniere, welche wir nach der Auffassung von Hermans als amorphe Zwischenbereiche aufzufassen haben, gedehnt werden. Neuere Ergebnisse von Hermans und Platzek lassen es als möglich erscheinen, daß den in formaler Hinsicht feststehenden Zusammenhängen ein etwas modifizierter physikalischer Sinn zu unterlegen ist.

4. Der Verlauf der Doppelbrechung bei der Dehnung verschieden stark gequollener Azetylzellulosefilme, wie er im Verlaufe einer vorhergehenden Mitteilung bestimmt wurde, wird einer neuerlichen Diskussion unterzogen. Es zeigt sich, daß eine annähernde Wiedergabe der Kurven auf der Grundlage der Wiener'schen Theorie und bei Annahme mizellaren Fließens möglich ist. Das Verhalten der Azetylzellulosefilme entspricht weitgehend dem ersten Grenzfall und stellt somit einen bemerkenswerten Gegensatz zum Verhalten der Hydratzellulosefäden dar. Die größten Abweichungen treten bei dem am wenigsten gequollenen Film auf, in welchem Falle schon früher ein zwischen den beiden Grenzfällen (freischwebende Mizellen und netzartiges Verhalten) liegendes Verhalten vermutet worden war.

* * *

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Kailan für die Förderung dieser Untersuchung bestens. Der Fachbeirat für Forstwirtschaft, Unterausschuß für Holzchemie, hat uns Mittel zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier vielen Dank sagen. Schließlich sei Herrn Dr. P. H. Hermans auch an dieser Stelle für die Überlassung des Fadenmaterials unser herzlicher Dank ausgesprochen. Der auf Hydratzellulose bezügliche Teil der vorliegenden Arbeit wurde dadurch überhaupt erst ermöglicht.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Zur Standpunkts- und Vorzeichenfrage in der chemischen Thermodynamik.

Von Erich Lange (Erlangen). (Eingegangen am 15. Juni 1939)

1. Zusammenfassende Inhaltsübersicht.

(2) Ein einfacher reversibler thermodynamischer Energieübergang z. B. zwischen einem Stoffsystem (*St*) und einem äußeren Energiebehälter (*äEb*) ist vollständig durch die Änderungen ihrer Energien dE_{St} und $dE_{\ddot{a}Eb}$ $(= -dE_{St})$ gekennzeichnet. Vereinfacht und hinreichend kann dieser Energieübergang entweder nur durch dE_{St} oder nur durch $dE_{\ddot{a}Eb}$ gekennzeichnet werden. Die Entscheidung zwischen beiden Größen, die verschiedenes Vorzeichen haben, ist gleichbedeutend damit, welchen „Standpunkt", den des *St* oder des *äEb*, man einnimmt. Dies hängt von folgenden verschiedenen Gruppen von Umständen ab.

(3) Unter gewissen Umständen wird man jeweils den positiven *dE*-Wert wählen und als absolute Zahl angeben. Hierbei wechselt man also nach Bedarf den Standpunkt.

(4) Für andere Zwecke, z. B. zur Auswertung von Kreisprozeßaussagen in Form von $\Sigma dE_{St} = 0$ oder $\Sigma dE_{\ddot{a}Eb} = 0$, braucht man die einheitliche Festlegung auf einen der beiden Standpunkte. Dies ist mit Vorkommen positiver und negativer Zahlenwerte für *dE* verbunden.

(41) Insbesondere wird man sich aus verschiedenen Gründen einheitlich auf den „Standpunkt des äußeren Energiebehälters" stellen und stets $dE_{\ddot{a}Eb}$-Werte angeben.

(42) Aus anderen Gründen wird man einheitlich den „Standpunkt des Stoffsystems" einnehmen und immer dE_{St}-Werte wählen.

(5) Die verschiedenen Gründe sind durchaus berechtigt, lassen sich aber nicht ohne weiteres miteinander vereinbaren. Einseitige Bevorzugung eines Standpunktes würde nachteilige Unterdrückung des anderen bedeuten. Trotz wertvoller Vorschläge besteht heute in dieser Hinsicht eine für Unterricht und Forschung nachteilige Unvollkommenheit.

(6) Es wird empfohlen, das Schottky'sche System mit dE_{St}-Werten mit dem „Prinzip der Zeichen mit durchgezogenem Minuszeichen" für die entsprechenden $dE_{\ddot{a}Eb}$-Werte zu verknüpfen. Dadurch wird allen praktisch wichtigen Wünschen, so auch denen des Kolloidchemikers, klar und einfach entsprochen.

2. Das Problem des Übergangs von der „standpunktsfreien" zur „Standpunkts-Thermodynamik".

Alle Energiegrößen der chemischen Thermodynamik gehen im einfachsten Fall auf Energieübergänge zwischen zwei „Energiebehältern" *Eb* zurück[1]), wenn hierunter Stoffsystem *St* und äußere Energiebehälter *äEb* (wie äußere Wärmebehälter *Qb*, äußerer Nutzarbeitsbehälter *Ab* und äußerer Volumenarbeitsbehälter *Av* — zur Erfassung von Volumenarbeitsbeträgen) verstanden werden. Verwickeltere Gesamtvorgänge lassen sich stets als Koppelung von mehreren solchen einfachen Energieübergängen auffassen; je nach Art und Zahl der beteiligten *Eb* lassen sich die verschiedenen Arten thermodynamischer Vorgänge unterscheiden. Jeder Vorgang ist durch Anfangs- und Endzustand aller beteiligten *Eb* eindeutig gekennzeichnet. Der Zustand jedes *Eb* ist vor allem durch seinen Energieinhalt *E*, eine Zustandsänderung durch *dE* festgelegt. Ein einfacher Energieübergang zwischen *Eb* mit praktisch gleichen Intensitätsgrößen z. B.:

$$T_{St} = T_{Qb};\ p_{St} = p_{AY};\ EMK_{St} = EMK_{Ab}$$

verläuft reversibel.

Die chemische Thermodynamik betrifft im einfachsten Fall Energieübergänge zwischen einem *St* und einem *äEb*; seine vollständige energetische Kennzeichnung umfaßt die „innenthermodynamische" Angabe dE_{St} und die „außenthermodynamische" Angabe $dE_{\ddot{a}Eb}$. Der erste Hauptsatz $\Sigma dE_{Eb} = 0$ führt hier zu $dE_{St} = -dE_{\ddot{a}Eb}$. Gibt man beide Größen, ohne Bevorzugung eines der beiden *Eb* (*St*, *äEb*), an, so kann man dies als „standpunktsfreie" Thermodynamik bezeichnen. In Tabelle I [2]) ist eine Reihe solcher Fälle und Größen zusammengestellt. Dank der Beziehung zwischen dE_{St} und $dE_{\ddot{a}Eb}$ gibt man meist, bewußt oder unbewußt, nur einen der beiden Werte (ohne Zeiger *St* oder *äEb*) als mathematisch eindeutiges Maß des Energieüberganges an. Welchen der beiden *dE*-Werte, deren Zahlenwerte verschiedenes Vorzeichen besitzen, man hierfür verwendet, für welchen der beiden Energiebehälter man

[1]) Siehe hierzu E. Lange, Z. Elektrochem. **43**, 150 (1937). — Die dort zu findende Veranschaulichung der Entropie als Bezugswärme ergab sich an Hand eines Bezugs-Carnot-Versuches zwischen der beliebigen Temperatur $T\,^0K$ und einem auf der Bezugstemperatur $T_0 = 1\,^0K$ befindlichen Bezugswärmebehälters. Vor kurzem wurde von E. Hegelmann [Wärme **61** (1938) Nr. 32, 33, 34] darauf hingewiesen, daß die sich dabei ergebende, von ihm mit *Q* bezeichnete „Bezugswärme" („Restwärme" oder „thermodynamische Wärmemenge"), das anschauliche Maß der Entropie, die Dimension einer Energie hat, da der notwendige Umrechnungsfaktor T_0/T $(T_0 = 1\,^0K)$ eine reine Zahl ist.

[2]) Die Tabellen I, II und III sind im unterzeichneten Laboratorium verwendete Unterrichtstabellen. Sie sind unter Verwertung der Praktikumserfahrungen gemeinschaftlich mit Dr. K. Nagel zusammengestellt worden.

Tabelle I

(Für „Thermodynamisches Potential“ wird vom AEF auch „freie Enthalpie“ vorgeschlagen.)

Energieaustausch zwischen Energiebehältern.
St. = Stoffsystem, Ab = Arbeitsbehälter, Av = Volumenarbeitsbeh., Qb$_T$ = Wärmebeh. bei T°

Vorgang:	Änderungen im Energieinhalt der beteiligten Energiebehälter:	Andere benutzte Symbole. Schottky Ulich	Hermst	Lewis Pband.	Eucken II	Eggert II	A.E.F.
Ungehemmter Arbeitsaustausch durch Kopplung von St u. Ab	$Ab_{Anf} \xrightarrow{\Delta A_{Ab}} Ab_{Ende}$ $\equiv A_{Ab,Ende} - A_{Ab,Anfang}$		A	w	A	A	(L) (l)
Arbeit ΔA	$St_{Anf} \xrightarrow{\Delta A_{St}} St_{Ende}$ $= -\Delta A_{Ab}$ (I. H.S.)	A	A		A	A	$\frac{A}{a}$
Ungehemmter Wärmeaustausch durch Kopplung von St u. Qb	$Qb_{Anf} \xrightarrow{\Delta Q_{Qb}} Qb_{Ende}$ $\equiv Q_{Qb,Ende} - Q_{Qb,Anf.}$		Q		Q	Q	-q q
Wärme ΔQ	$St_{Anf} \xrightarrow{\Delta Q_{St}} St_{Ende}$ $= -\Delta Q_{Qb}$ (I. H.S.)	Q	Q	q	Q	Q	$\frac{Q}{q}$

Ungehemmter gleichzeitiger Austausch verschiedener Energiearten

$\Delta A_{Ab} \equiv A_{Ab,E} - A_{Ab,A.} = -\Delta A_{St}$
$\Delta A_{Av} \equiv A_{Av,E} - A_{Av,A.} = -\Delta A_{St(v)}$
$\Delta Q_{Qb} \equiv Q_{Qb,E} - Q_{Qb,A.} = -\Delta Q_{St}$
$\Delta U_{St} \equiv U_{St,E} - U_{St,A}$
$= \Delta A_{St} + \Delta A_{St(v)} + \Delta Q_{St}$
$= -\Delta A_{Ab} - \Delta A_{Av} - \Delta Q_{Qb}$

Sonderfälle von Vorgängen

$\Delta A_{Ab} = 0$: arbeitslos
$\Delta Q_{Qb} = 0$: adiabatisch
$\Delta A_{Ab} = 0$, $\Delta Q_{Qb} = 0$: abgeschlossene System
$\Delta St = 0$: Kreisprozess

I. H.S.: $\Sigma d E_{Eb} = 0$ bezog. auf alle
II. H.S.: $\Sigma d S_{Eb} \geq 0$, $\Sigma d A_{Eb} \leq 0$ an irrevers. revers. Vorgängen beteiligte Eb

Thermodynamische Zustandsfunktionen des Stoffsystems St.

Bezeichnung	Symbole nach Schottky u. Ulich, Chem. Therm.	Ulich Lehrb.	Hermst II	Lewis Pband	Eucken II	Eggert II	AEF
Innere Energie	U	U	$\mathfrak{U}$	E	$\frac{U}{u}$	U	$\frac{U}{u}$
Wärmeinhalt Wärmefunktion, Enthalpie	$W = U + p \cdot V$	H		H	$\frac{I}{i}$	I	$\frac{Li}{(W_m)}$
Entropie	S	S	$\mathfrak{S}$	S	$\frac{S}{s}$	S	$\frac{S}{s}$
Freie Energie	$F = U - T \cdot S$	F	$\mathfrak{A}$	A	F_v	F_v	$\frac{F}{f}$
Thermodynamisches oder Gibbs'sches Potential	$G = U - T \cdot S + p \cdot V$	G		F	III (F_p)	F_p	$\frac{G}{g}$

sich also hierbei entscheidet, mit anderen Worten „welchen Standpunkt man dabei einnimmt“, hängt von verschiedenen Umständen ab. Diese mögen im folgenden zunächst zusammengestellt werden. Anschließend sei kurz auf die sich daraus ergebenden Folgen, insbesondere auf die bestehenden Nachteile der sachlichen und geschichtlichen Lage dank verschiedener bisher eingeschlagener Wege, und schließlich auf einen Vorschlag eingegangen, der allen wichtigen praktischen Bedürfnissen der verschiedenen chemischen Richtungen, so z. B. auch des an Phasengrenzenergien [25]) interessierten Kolloidchemikers gerecht werden kann.

3. Kennzeichnung eines Energieüberganges im Sinne eines „Prinzips der positiven absoluten Zahl“.

Am einfachsten läßt sich ein solcher Energieübergang kennzeichnen, wenn seine Richtung bei einem bestimmten Vorgange schon durch das bezeichnende Wort, z. B. Verdampfungswärme, exotherme oder endotherme Reaktion, eindeutig festgelegt ist, oder wenn die Bezeichnung zwar beide Ablaufsrichtungen umfaßt, aber über die jeweilige Richtung des Energieüberganges, z. B. bei Gitterenergie, kein Zweifel bestehen kann. Dann kann man den Energieunterschied zwischen den zwei stofflichen Zuständen durch bloße Angabe eines positiven absoluten Zahlenwertes oder eines entsprechenden Buchstabens eindeutig genug kennzeichnen. Diese Angaben reichen dann z. B. zur Beurteilung der maßgebenden Bindungskräfte aus; sie können unter Umständen aus der betreffenden Theorie abgeleitet werden.

Ein solcher positiver absoluter Wert stellt also entweder einen „dem betreffenden Stoffsystem zugeführten“ oder einen von ihm „abgeführten“ Energiebetrag, eine Zunahme oder eine Abnahme des Energieinhaltes des Stoffsystems, oder, im obigen Sinne einer „standpunktsfreien“ Energieaussage, einen dE_{St}-Wert (z. B. bei der Verdampfung) oder einen $dE_{\ddot{a}Eb}$-Wert (z. B. bei der Kondensation) dar. Im ersten Fall stellt man sich auf den sogenannten „innenthermodynamischen“ „Standpunkt des Stoffsystems“, im anderen Fall auf den „außenthermodynamischen“ „Standpunkt der Umgebung des Stoffsystems“, d. h. des betreffenden „äußeren Energiebehälters“. Vertritt man also das Prinzip der positiven absoluten Zahl, so ist damit je nach Bedarf ein entsprechender „Wechsel des Standpunktes“ verknüpft.

4. Kennzeichnung eines Energieüberganges im Sinne eines „Prinzips des einheitlichen Standpunktes“.

In einem gewissen Gegensatz zu dem Vorausgehenden steht das Bedürfnis z. B. in dem Fall, daß man einen übergehenden Energiebetrag mathematisch und physikalisch eindeutig in Kreisprozeßaussagen verwerten will. Ohne hier auf deren verschiedene Einzelformen [3]) einzugehen, lassen sie sich im wesentlichen auf die beiden allgemeinen Formen bringen $\Sigma dE_{St} = 0$ oder $\Sigma dE_{\ddot{a}Eb} = 0$. In einer solchen Zusammenfassung müssen also alle beteiligten Energiebeträge entweder einheitlich „dem Stoffsystem zugeführte“ oder den betreffenden „äußeren Energiebehältern zugeführte“ Beträge darstellen. Zur gleichen Festlegung wird man aus naheliegenden Gründen geführt, wenn man in der bekannten Helmholtz-Gibbs'schen

[3]) Eine nähere Erläuterung der verhältnismäßig großen Zahl verschiedenartiger Einzelformen, die gewöhnlich gar nicht deutlich genug voneinander unterschieden werden, wird an anderer Stelle erfolgen.

Gleichung, z. B. die irreversible Wärme additiv aus der reversiblen Arbeit und der reversiblen Wärme zusammensetzt.

Stellt man sich dementsprechend auf einen der beiden Standpunkte, dann kommen sowohl positive als auch negative Energiebeträge, d. h. ein Wechsel des Vorzeichens vor.

4,1) Festlegung auf den einheitlichen Standpunkt des äußeren Energiebehälters.

Als Sonderfall von 4. kann man z. B. immer den Standpunkt des äußeren Energiebehälters einnehmen, also stets die (von einem Stoffsystem) an einen äußeren Energiebehälter abgegebenen Energien $dE_{\ddot{a}Eb}$ angeben. Damit sind folgende Vorteile verknüpft.

Erstens kommt man damit der oft vorhandenen experimentellen Beobachtbarkeit, der meßbaren Zugänglichkeit allein der außen auftreffenden Energiebeträge entgegen, während die Energieänderungen im Stoffsystem oft nur mittelbar erschlossen werden können. Dies ist z. B. bei — reversibel oder irreversibel — abgegebenen Wärmemengen der Fall. — Als zweiter Vorteil kommt hinzu, daß eine in diesem Sinn positiv zu kennzeichnende „Wärmetönung" im äußeren Wärmebehälter oder, falls die entwickelte Wärme nicht nach außen abgegeben wird sondern im Stoffsystem selbst bleibt, in diesem eine Temperatur-Erhöhung hervorruft; eine negative Wärmetönung bedingt eine Temperatur-Erniedrigung. Ein dritter Vorteil zeigt sich darin, daß ein reversibel vom Stoffsystem abgegebener und von einem äußeren Nutzarbeitsbehälter *Ab* aufgenommener Arbeitsbetrag dA_{Ab} nach diesem Prinzip positiv ist; er stellt damit ein positives Maß für die stets positiv empfundene Affinität[4]) einer freiwilligen Stoffumwandlung[5]) dar. Im Einklang damit steht als vierter Vorteil die seit langer Zeit für die Affinität auch benutzte Bezeichnung der „maximalen Arbeit"[6]), die einen um so positiveren Betrag umfaßt, je größer die Affinität ist. Damit hängt als fünfter Vorteil zusammen, daß die bisweilen auch als Kennzeichnung der Reaktionsstärke verwendete Reaktionsarbeit, die Änderung des thermodynamischen Potentials $dG_{St} = -dA_{Ab}$, zwar eine Änderung einer Zustandsgröße des Stoffsystems von der Dimension einer Energie darstellt, aber bei reversiblem, isothermen Verlauf als Gesamtenergieänderung im äußeren *Ab* und nicht im Stoffsystem auftritt, weil von hier aus gleichzeitig noch reversible Wärme und eine etwaige Volumenarbeit ausgetauscht werden. — Als sechsten Vorteil kann man ansehen, daß ein positives Maß für die Affinität einer freiwilligen Reaktion zugleich ein solches für die Irreversibilität, d. h. für die ebenfalls positiv empfundene Intensität ist, mit der sich diese stoffliche Umwandlung irreversibel vollziehen kann. — Da unter diesen Umständen die „maximale Arbeit" in Wärme umgewandelt wird, steht als siebenter Vorteil ein positives Vorzeichen dieser Arbeit im Einklange mit einem gleich großen positiven Anteil in der meist leichter zugänglichen irreversiblen Wärmetönung, wenn diese bei exothermen Reaktionen positiv gerechnet wird. Die irreversible Wärmetönung im Sinne des Berthelot'schen Prinzips als Maß der Affinität zu benutzen, ist bekanntlich der Größe nach fast nie richtig; doch gehört bei der Mehrzahl der praktisch vorkommenden, irreversiblen Reaktionen zu ihrer positiven Affinität auch eine positive irreversible Gesamtwärmetönung. — Als achter Vorteil läßt sich der Einklang dieser Vorzeichengebung mit der alten, wohlbegründeten Schreibweise[7]) energiegetönter Reaktionsgleichungen

$$A + B = C + D + \text{Wärmetönung},$$

oder

$$A + B = C + D + \text{Affinität}$$

anführen, die auch heute noch in Chemie-Lehrbüchern, in Tabellen-Werken, im Chemiker-Kalender, im chemischen Schrifttum und oft auch im Unterricht und im Betrieb zu finden ist. Hierbei werden gewissermaßen die beteiligten Anfangs- und Endstoffe als „innere" Energiebehälter empfunden und die Wärmetönung und Affinität als Wärme- bzw. Arbeitsmengen aufgefaßt, die neben den Endstoffen im Endzustand in einem, wenigstens gedachten, äußeren

[4]) Die „Affinität" einer freiwilligen Reaktion durch einen negativen Zahlenwert zu kennzeichnen, widerspricht dem natürlichen unvoreingenommenen Gefühl und dem wohlbegründeten alten Sprachgebrauch ebenso, als wenn man irgendeine andere Qualität, z. B. die Höhe eines Berges, durch einen negativen Zahlenwert quantitativ festlegen wollte, etwa, weil ein herabrollender Stein eine negative Änderung seiner Höhenlage erfahren hat.

[5]) Unfreiwillige Reaktionen kommen überdies praktisch seltener vor. Man wird zweckmäßig die häufiger vorkommende Eigenschaft durch einen positiven Zahlenwert, die seltenere durch einen negativen Zahlenwert kennzeichnen.

[6]) Bei umgekehrter Festlegung müßte man folgerichtig „minimale Arbeit" sagen.

[7]) Es kann wohl kein Zweifel bestehen, daß die andre z. B. von Lewis-Randall gebrauchte Schreibweise

$A + E = C + D;\ \Delta F = x,$ oder $\Delta W = y$ kcal.

etwas weniger verständlich als die oben erwähnte alte Art ist.

Tabelle II

Energiearten der Reaktionsthermodynamik.

betr. die bei isothermen stofflichen Umwandlungen: Stoffsystem St am Anfang $\lambda_{Anf.}$ $\Delta\lambda \cdot \lambda_i = 1$ Stoffsystem St am Ende λ_{Ende} mit äußeren Eb (Av, Ab, Qb) ausgetauschten Energien.

Durchführungsart:	Bezeichnung:	Symbole, Definitionen	Vorkommende Arten von Vorgängen: freiwillig	unfreiw.	Andere benutzte Symbole: Entdr.-Ulion	Ulion.-Lenrd.	Normal-EK	Gewinn-Verlust	Bezugs-EK	Joggert-EK	Δ E, r
Reversibel: (möglich bei „freiwilligen" und „unfreiwilligen" Reaktionen) Arbeitsumsatz	(Reversible) Reaktionsaffinität	$\mathcal{A} \equiv \left(\frac{\partial A_{Ab}}{\partial \lambda}\right)_{T,p}$	$\mathcal{A} > 0$	$\mathcal{A} < 0$			A		$\mathcal{A}$	$\mathcal{A}$	(L)
	(Reversible) Reaktionsarbeit	$\mathcal{A} \equiv \left(\frac{\partial G_{St}}{\partial \lambda}\right)_{T,p} = -\mathcal{A}$	$\mathcal{A} < 0$	$\mathcal{A} > 0$	$\mathcal{A}$	$\mathcal{A}$		ΔF			A
Wärmeumsatz	Reversible = latente Wärmetönung	$\mathcal{L} \equiv \left(\frac{\partial Q_{Ab}}{\partial \lambda}\right)_{T,p}$	erotherm $\mathcal{L} > 0$	endotherm $\mathcal{L} < 0$							
	Reversible = latente Reaktionswärme	$\mathcal{L} \equiv T\left(\frac{\partial S_{St}}{\partial \lambda}\right)_{T,p} \equiv T\mathcal{S} = -\mathcal{L}$	$\mathcal{L} < 0$	$\mathcal{L} > 0$	$\mathcal{L}$	$\mathcal{L}$	Q		L	Q	L
bei Arb.-Ausl.	Reversible Reaktionsvolumenarb.	$\left(\frac{\partial A_{Av}}{\partial \lambda}\right)_{T,p} = +p_{St}\left(\frac{\partial V_{St}}{\partial \lambda}\right)_{T,p} = p \cdot \mathcal{V}$	$p\cdot\mathcal{V}$	$p\cdot\mathcal{V}$					$p\Delta V$	$p\Delta V$	
	Innere Reaktionsenergie	$\mathcal{U} = -\left(\frac{\partial U_{St}}{\partial \lambda}\right) = -\left(\frac{\partial A_{Ab}}{\partial \lambda}\right) - \left(\frac{\partial Q_{Ab}}{\partial \lambda}\right) - \left(\frac{\partial A_{Av}}{\partial \lambda}\right) = \mathcal{A} + \mathcal{L} - p\cdot\mathcal{V}$	$\mathcal{U}$	$\mathcal{U}$	$-U$	ΔE			U		
Irreversibel: (nur möglich bei „freiw." Reaktionen) Wärmeumsatz	(Irreversible) Wärmetönung bei konstantem Druck	$\mathcal{W} \equiv \left(\frac{\partial Q_{Qb}}{\partial \lambda}\right)_{T,p}$	erotherm $\mathcal{W} > 0$	endotherm $\mathcal{W} < 0$			U		W_p	W_p	
	(Irreversible) Reaktionswärme bei konstantem Druck	$\mathcal{W} \equiv \left(\frac{\partial W_{St}}{\partial \lambda}\right)_{T,p} = \mathcal{U} + p\,\mathcal{V} = \mathcal{W}$	$\mathcal{W} < 0$	$\mathcal{W} > 0$	$\mathcal{W}$	$\mathcal{U}$		ΔH			Q
	(Irrev.) Wärmetönung bei konstantem Volumen	$\mathcal{U} \equiv \left(\frac{\partial Q_{Qb}}{\partial \lambda}\right)_{T,V}$	$\mathcal{U} > 0$	$\mathcal{U} < 0$			U		W_v	W_v	
	(Irrev.) Reaktionswärme bei konstantem Volumen	$\mathcal{U} \equiv \left(\frac{\partial U_{St}}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -\mathcal{U}$	$\mathcal{U} < 0$	$\mathcal{U} > 0$	$\mathcal{U}$	$\mathcal{U}$		ΔE			Q

Tabelle III

Reaktionsthermodynamik und Stofthermodynamik.

betr.: Aufbau von Reaktionsgrößen aus Stoffgrößen.

Anlaß: Gesamtzahl der {Reaktionen und Reaktionsgrößen} $\gg$ Gesamtzahl der {Stoffe und Stoffgrößen}

Einzelreaktion: $n_A A + n_B B + \ldots \rightarrow n_C C + n_D D + \ldots$ {bei $T_{Anf.} = T_{Ende}$, $P_{Anf.} = P_{Ende}$}

Stoff-Molzahl: ν_i : $-n_A$ $-n_B$ $+n_C$ $+n_D$

Reaktions-Laufzahl: $d\lambda = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D}$, allg.: $= \frac{dn_i}{\nu_i}$

1) bei vollständig heterogenen Reaktionen zwisch. reinen Phasen.

Aufbau von Reaktionsgrößen

11) aus (definierten) molaren Größen der reinen Stoffe i

$\mathcal{V} = \Sigma\nu_i v^i$ $\quad \mathcal{U} = \Sigma\nu_i u^i$ $\quad \mathcal{S} = \Sigma\nu_i s^i$ $\quad \mathcal{W} = \Sigma\nu_i w^i$ $\quad \mathcal{A} = \Sigma\nu_i \mu^i$

$= -\mathcal{U}$ $\quad = -\mathcal{S}$ $\quad = -\mathcal{W}$ $\quad = -\mathcal{A}$

12) aus (meßbaren) Bildungsenergien der reinen Verbindungen i.

$\mathcal{U} = \Sigma\nu_i U_i$; $\mathcal{S} = \Sigma\nu_i S_i$; $\mathcal{W} = \Sigma\nu_i W_i$; $\mathcal{A} = \Sigma\nu_i A_i$

2) bei Reaktionen in oder zwischen Mischphasen

21) von Grundkonzentrationen, z.B. A_i Aktivität a_i (~normal) = 1

Grundreaktionsgrößen aus (def.) partiellen molaren Grundgrößen der Stoffe i

$\mathcal{V} = \Sigma\nu_i \mathfrak{v}_i$; $\mathcal{U} = \Sigma\nu_i \mathfrak{u}_i$; $\mathcal{S} = \Sigma\nu_i \mathfrak{s}_i$ $\quad \mathcal{W} = \Sigma\nu_i \mathfrak{w}_i$ $\quad \mathcal{A} = \Sigma\nu_i \mu_i$

Def. $\mathfrak{v}_i \equiv \frac{\partial V_{Lös.}}{\partial n_i}$ $\quad \mathfrak{u}_i \equiv \frac{\partial U_{Lös.}}{\partial n_i}$ $\quad \mathfrak{s}_i \equiv \frac{\partial S_{Lös.}}{\partial n_i}$ $\quad \mathfrak{w}_i \equiv \frac{\partial W_{Lös.}}{\partial n_i}$ $\quad \mu_i \equiv \frac{\partial G_{Lös.}}{\partial n_i}$

22) von beliebigen Konzentrationen, z.B. A_i Aktivität $a_i \neq 1$

221) Reaktionsgrößen aus (def.) partiellen molaren Größen der Stoffe i

$\mathcal{V} = \Sigma\nu_i \mathfrak{v}_i$ $\quad \mathcal{U} = \Sigma\nu_i \mathfrak{u}_i$ $\quad \mathcal{S} = \Sigma\nu_i \mathfrak{s}_i$ $\quad \mathcal{W} = \Sigma\nu_i \mathfrak{w}_i$ $\quad \mathcal{A} = \Sigma\nu_i \mu_i$

$\mathfrak{v}_i \equiv \frac{\partial V_{Lös.}}{\partial n_i}$ $\quad \mathfrak{u}_i \equiv \frac{\partial U_{Lös.}}{\partial n_i}$ $\quad \mathfrak{s}_i \equiv \frac{\partial S_{Lös.}}{\partial n_i}$ $\quad \mathfrak{w}_i \equiv \frac{\partial W_{Lös.}}{\partial n_i}$ $\quad \mu_i \equiv \frac{\partial G_{Lös.}}{\partial n_i}$

222) dsgl aus Grundreaktionsgrößen und (meßbaren) Restreaktionsgrößen der Stoffe i

$a_i \neq 1$ A_i $\quad$ $a_i \neq 1$ A_i $\quad$ ideal verdünnt.

$\mathcal{V} = \quad = \mathfrak{V} + \Sigma\nu_i \mathfrak{v}_i$	Restreaktions-Volumen $\mathfrak{v}_i = \quad = v_i - v_i$	$= 0$
$\mathcal{U}\,(=-\mathcal{U}) = \mathfrak{U} + \Sigma\nu_i \mathfrak{u}_i$	" -Energie $\mathfrak{u}_i\,(=-\mathfrak{u}_i) = u_i - u_i$	$= 0$
$\mathcal{S}\,(=-\mathcal{S}) = \mathfrak{S} + \Sigma\nu_i \mathfrak{s}_i$	" -Entropie $\mathfrak{s}_i\,(=-\mathfrak{s}_i) = s_i - s_i$	$= -R \ln c_{bel.}$
$\mathcal{W}\,(=-\mathcal{W}) = \mathfrak{W} + \Sigma\nu_i \mathfrak{w}_i$	" -Wärme $\mathfrak{w}_i\,(=-\mathfrak{w}_i) = w_i - w_i$	$= 0$
$\mathcal{A}\,(=-\mathcal{A}) = \mathfrak{A} + \Sigma\nu_i \mathfrak{A}_i$	" -Arbeit $\mathfrak{A}_i\,(=-\mathfrak{A}_i) = \mu_i - \mu_i$	$= RT \ln c_{bel.}$

Wärme- bzw. Arbeitsbehälter zu finden sind. — Schließlich darf als neunter Vorteil dieses Prinzips nicht unerwähnt bleiben, daß oft das technische Interesse, z. B. des Wärmeingenieurs[8]) vorwiegend auf die Gewinnung äußerer Wärme oder äußerer Arbeit gerichtet ist, während das sich dabei umwandelnde Stoffsystem oft nur als verhältnismäßig unwichtiges Mittel zum Zweck angesehen wird, das gegebenenfalls, z. B. bei der Veränderung wirtschaftlicher Verhältnisse, ohne weiteres durch ein anderes besseres Mittel ersetzt werden könnte. Der Gewinn an Wärme oder die Leistung von Arbeit stellt einen $dE_{\ddot{a}Eb}$-Wert dar.

4,2) Festlegung auf den einheitlichen Standpunkt des Stoffsystems.

Für den anderen Sonderfall von 4. läßt sich, im Gegensatz zu 4,1), auch mancher Vorteil anführen, wenn man also einheitlich den „Standpunkt des Stoffsystems" einnimmt. Die Zahl der chemischen Stoffe ist immer viel kleiner als die Zahl der zwischen ihnen möglichen chemischen Reaktionen. Will man einen möglichst umfassenden Überblick über die zu den Reaktionen gehörenden thermodynamischen Energiebeträge gewinnen, so läßt sich dies praktisch nur auf dem Weg über die sogenannte Stofthermo-

[8]) Auch der neue AEF-Vorschlag DIN 1345 vom Oktober 1938 hat aus guten Gründen die Interessen des Ingenieurs nicht außer acht gelassen, der stets die Arbeitsleistung etwa einer Wärmekraftmaschine durch einen positiven Zahlenwert und daher auch durch ein positives Zeichen (dA_{Ab}) angeben will.

dynamik erhoffen, in der die Energiebeträge der sogenannten Reaktionsthermodynamik als algebraische Summen von Energiebeträgen aufgefaßt werden, die den einzelnen Stoffen der Anfangs- und Endstoffsysteme zugehören. Praktisch läßt sich dies z. B. über die sogenannten Bildungsenergien (10) verwirklichen. Jedenfalls stellt man sich dabei eindeutig auf den Standpunkt des Stoffsystems. — Als zweiter Vorteil entspricht dieser Stoffstandpunkt ganz allgemein demjenigen des Chemikers, insofern als dieser in seinem vorwiegend stofflichen Denken oft die Zahl und Art der beteiligten äußeren Energiebehälter sogar weniger ins Auge faßt, als es ihm manchmal nützlich wäre. — Als dritter Vorteil weist dieser Standpunkt dem Energieinhalt des Stoffsystems E_{St} das Wesen einer mathematisch streng behandelbaren Zustandsgröße des Stoffes zu. Damit werden nicht nur Beziehungen der Energie zu den maßgebenden inneren Kräften nahegelegt, sondern es ergeben sich — als vierter Vorteil — in Form der ersten und zweiten Differentialquotienten nach geeignet gewählten unabhängigen „Veränderlichen" eine Reihe theoretisch und praktisch wichtiger thermodynamischer Beziehungen. Insbesondere führt die Einbeziehung der wichtigen chemischen Laufzahl[9]) λ an Hand der wertvollen „Stammbäume" nach Schottky[10]) zu den gerade den Chemiker interessierenden chemischen Reaktionsgrößen. — Fast ebenso wichtig ist als fünfter Vorteil die Möglichkeit, so zu den sogenannten partiellen molaren Größen zu gelangen, ohne die sich das ganze Gebiet der Mischphasen überhaupt nicht exakt thermodynamisch erfassen läßt. Auch die dem Kolloidchemiker besonders interessierenden Phasengrenzenergien lassen sich einheitlich als dE_{St} Werte überschauen (25).

5. Allgemeine Bemerkungen zur sachlichen und geschichtlichen Lage und zu einer anzustrebenden Gesamtlösung.

Überblickt man die verschiedenen unter (3), (4), (41) und (42) zusammengestellten Gesichtspunkte, so läßt sich deren mehr oder weniger große Berechtigung im einzelnen nicht in Abrede stellen. Die sich aus ihnen ergebenden Prinzipien (und die damit zusammenhängende Vorzeichenfestsetzung) lassen sich aber nicht ohne weiteres miteinander vereinbaren, weder (3) mit (4), noch (41) mit (42), ganz abgesehen von den zusätzlichen, mit der Bezeichnung durch Wort und Symbol zusammenhängenden Gesichtspunkten.

Diesem nicht einfachen Sachverhalt entspricht auch die ziemlich verwickelte geschichtliche Erfahrung: Man findet im Schrifttum auffallende Verschiedenheit und zum Teil Unklarheit über die Standpunkts- und Vorzeichenfrage. Dies hat schon oft zu — eigentlich unnötigen — Schwierigkeiten und sogar Fehlerquellen im Unterricht und in der Forschung Anlaß gegeben. Sogar in Tabellenwerken wie im Landolt-Börnstein sind so unrichtige Vorzeichenangaben zustande gekommen. Selbst in Fällen, wo eine Person oder Personengruppe jede Unklarheit durch ausdrückliche Beschränkung auf einen bestimmten Standpunkt vermeiden will, müssen begreiflicherweise Nachteile in Kauf genommen werden, insofern als die — oben geschilderten — Vorteile des jeweils unterdrückten Standpunktes nicht ausgenützt werden können. So müßte z. B. ein Chemiker, der sich ausschließlich auf den Stoffstandpunkt stellen will, folgerichtig auf den sinngemäßen Gebrauch der sachlich und geschichtlich gerechtfertigten Begriffe der Affinität und der Wärmetönung verzichten. Noch größer sind erfahrungsgemäß die daraus entstehenden Schwierigkeiten, die sich dem gegenseitigen Verstehen der Vertreter verschiedener Standpunkte entgegenstellen, selbst wenn Verschiedenheiten der Bezeichnungen durch Wort und Buchstaben nicht stören würden.

Daher hat dieser unbefriedigende Zustand schon mehrfach Fachleute und Verbände veranlaßt, zu dieser für Unterricht und auch für die Forschung wichtigen Standpunktsfrage Stellung zu nehmen. Es sei hier nur an die Vorschläge von Nernst[11]), Eucken[12]), Eggert[13]), Schottky[14]), Ulich[15]), Wohl[16]), Lewis-Randall[17]), der Bunsengesellschaft[18]) und des AEF.[19]) er-

[9]) Eingeführt von Th. de Donder, Leçon de Thermodynamique et de Chimie physique (Paris 1920), S. 117; Bull. Acad. roy. Belgique **6**, 315 (1920); **7**, 197 (1922). Siehe auch L'Affinité, Inst. Belge d. Rech. Radiosc. **5** (1936).

[10]) W. Schottky, Thermodynamik (Berlin 1929).

[11]) W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie (Stuttgart 1926).

[12]) A. Eucken, Grundriß der Physikalischen Chemie, 4. Aufl. (Leipzig 1934).

[13]) J. Eggert, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Aufl. (Leipzig 1937).

[14]) Siehe Fußnote 10.

[15]) H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie (Dresden und Leipzig 1938).

[16]) K. Wohl, Privatmitteilung.

[17]) G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik (1922). Übersetzung von O. Redlich (1927).

[18]) A. Eucken und K. Fajans, Z. Elektrochem. **38**, 681 (1932).

[19]) Siehe Fußnote 8.

innert. Selbst in angelsächsischen Ländern, in denen das System von Lewis-Randall eine verhältnismäßig weite Verbreitung gefunden hat, sind neue Vorschläge z. B. von der Faraday Society[20]), von Sand[21]) und von van Rysselberghe[22]) bekannt geworden. Manche interessante Anregungen und wertvolle Teilfortschritte sind dabei zutage getreten. Z. B. wäre es schon wertvoll, wenn der vor kurzem erschienene Vorschlag des AEF, Din 1345, möglichst weite Beachtung fände. Und doch geht gerade aus der Vielheit und Verschiedenartigkeit dieser wertvollen Vorschläge hervor, daß bis heute noch keine allgemein anzuerkennende[23]) Gesamtlösung gefunden worden ist. Zwar liegen hier für den in chemischer Thermodynamik gut Bewanderten keine ernsten Schwierigkeiten. Wer aber z. B. über die Mühe Bescheid weiß, die weniger Erfahrene, insbesondere Lernende trotz guten Willens und viel Eifer haben, wird das Bestreben nach Verbesserung der dargebotenen Form nicht als überflüssig, sondern als für Unterricht*) und Forschung fruchtbar anerkennen. Sicher ist ein Teil der mangelhaften thermodynamischen Kenntnisse mancher Chemiker durch im Grunde unnötige Unzulänglichkeiten der bisherigen dargebotenen Thermodynamik hinsichtlich der Standpunktsfrage bedingt.

Nach dem Vorausgehenden dürfte sich eine umfassende und doch einfache und eindeutige Gesamtlösung wohl unter folgenden Gesichtspunkten erreichen lassen.

Erstens dürfte es zweckmäßig sein, zunächst von einer allgemeineren, „standpunktsfreien" und doch klaren thermodynamischen Grundlage auszugehen, etwa wie derjenigen, die einleitend angedeutet und in Tabelle I veranschaulicht worden ist. — Zweitens kann natürlich an der Verwertung der unter (3), (4), (41) und (42) begründeten eindeutigen Standpunkte nicht gezweifelt werden. — Drittens muß aber eine einseitige Festlegung auf nur einen der Standpunkte vermieden werden, um möglichst alle Vorteile der verschiedenen Standpunkte ausnützen zu können. Würden etwa einem (systematischen) Gesichtspunkte zuliebe alle anderen außerAcht gelassen werden, so würde dies sehr wahrscheinlich gegebenenfalls als unnötiger Zwang empfunden werden. Als Folge davon würden wahrscheinlich die verschiedenen, durchaus berechtigten Interessen sich weiterhin wie bisher unabhängig voneinander und ohne geordnetes Verhältnis zueinander durchsetzen. — Und viertens sollte möglichst enger Anschluß an ein schon bestehendes erprobtes thermodynamisches System angestrebt werden. Notwendigerweise müßte man von diesem aus in geordneter Bahn zu einem umfassenden einfachen und doch exakten Gesamtvorschlag gelangen.

6. Ein möglicher Gesamtvorschlag.

Unter Verwertung der vorausgehenden Gesichtspunkte läßt sich folgender Vorschlag rechtfertigen. Als das beste, zum weiteren Ausbau geeignete System dürfte wohl das von Schottky[24]) gelten können. Hier ist zunächst bewußt der „Standpunkt des Stoffsystems" eingenommen worden. Mittels der chemischen Reaktionslaufzahl λ ist das thermodynamische Gedankengebäude am klarsten und weitesten von allen bisherigen Fällen entwickelt worden. Der Umfang dieses Systems ergibt sich notwendig aus der tatsächlich verwickelten Wirklichkeit. Eine zu einfache Darstellung derselben, um dem berechtigten „Wunsch nach Kürze" zu entsprechen, trägt in Wirklichkeit nicht zur Klarheit bei, sondern erschwert sogar die genaue Übersicht. Die von Schottky eingeführten deutschen Buchstaben für die chemischen Reaktionsgrößen können im deutschen Schrifttum keine Hemmung darstellen; der Einführung eines brauchbaren Ersatzes, um der an sich wünschenswerten internationalen Verbreitung willen, würden übrigens keine ernsten Bedenken im Wege stehen — falls einmal ein solcher mindestens gleichwertiger Vorschlag zustande käme. Es umfaßt auch das notwendige Gebiet der partiellen molaren Größen, einschließlich der sehr zweckmäßigen Unterscheidung von Grund- und Restgrößen. Die Thermodynamik der Phasengrenzenergien[25]) und der Elektrochemie[26]) läßt sich zwanglos anschließen.

---

[20]) Ausschuß der Chemical Society, Faraday Society, Physical Society, Chem. and Ind. (London) **56**, 860, 951 (1937).

[21]) H. J. Sand, Nature,London **140**, 809 (1937).

[22]) P. van Rysselberghe, Chem. Rev. **16**, 37 (1935).

[23]) Siehe auch die gelegentlich einer Fühlungnahme unter der Mehrzahl der deutschen Fachvertreter für Physikalische Chemie geäußerten Wünsche.

*) So ist die große Bedeutung einer ausreichenden Schulung des Chemikers in chemischer Thermodynamik in der 1939 erschienenen im wesentlichen ausgezeichneten neuen Studienordnung für Chemiker ausdrücklich anerkannt worden.

[24]) Siehe Fußnote 10.

[25]) H. Hohn und E. Lange, Physik. Z. **36**, 603 (1935).

[26]) E. Lange, Handb. d. Exp. Physik Bd. XII, 2, S. 265.

Von den im Schottky'schen System vorliegenden dE_{St}-Werten aus gilt es nun wie erwähnt einen einfachen und geordneten Weg zu den entsprechenden $dE_{\ddot{a}Eb}$-Werten anzugeben. Hierfür sind im bisherigen Schrifttum vor allem 3 Möglichkeiten vorgeschlagen worden.

Entweder verwendet man dafür einfach den negativen Wert von dE_{St}, also $-dE_{St}$, und betrachtet dies gewissermaßen als ein neues Zeichen für $dE_{\ddot{a}Eb}$. Dieser Weg wird z. B. vom neuen AEF-Vorschlag[27]) in Betracht gezogen, indem man z. B. für dQ_{St} zunächst Q und für dQ_{Qb} einfach $-Q$ schreiben kann. Mag dies für mathematisch Geschulte keine Schwierigkeit bieten; für andere, die es z. B. auch unter den tüchtigen Chemikern immer geben wird, dürfte es gefühlsmäßig bedenklich, didaktisch unzweckmäßig und ein Anlaß zu Rechenfehlern (sogar für Fortgeschrittene) sein, das Zeichen für den positiven Zahlenwert einer positiv empfundenen Größe mit einem vorgesetzten Minuszeichen zu belasten. Eine wichtige, unbewußt positiv empfundene Qualität muß, einfachem mathematischem Empfinden entsprechend, wenn irgend möglich auch durch ein einfaches positives Zeichen gekennzeichnet werden.

Oder man hat, vielleicht in bewußter oder unbewußter Anerkennung der eben genannten Bedenken, für die benötigten $dE_{\ddot{a}Eb}$-Werte jeweils ganz neue Buchstaben eingeführt. So schlägt wiederum der AEF[28]), neben dem Buchstaben A für $dA_{St} = -dA_{Ab}$, das „Ausweichzeichen" L für dA_{Ab} vor.

Hiergegen spricht das Bedenken, daß für diese „Doppelbezeichnung" der zahlreichen Energieübergänge kaum genügend freie Buchstaben zur Verfügung stehen. Außerdem würde das Gedächtnis durch die Verdoppelung der zu lernenden Zeichen merklich zusätzlich belastet werden; und schließlich kann der unerwünschte Eindruck entstehen, als ob z. B. A und L ähnlich verschiedenartige Größen wären wie etwa A und Q.

Endlich ist als dritter Weg, nach einigen Vorbildern, von einem Ausschuß der Bunsengesellschaft[29]) vorgeschlagen worden, im Fall der Buchstaben A und Q aus einem dE_{St}-Wert den entsprechenden $dE_{\ddot{a}Eb}$-Wert $= -dE_{St}$ durch Einzeichnung eines Minuszeichens ein neues Zeichen zu gewinnen. Dieses Verfahren mag vielleicht nicht allen Schönheitsansprüchen genügen. Es ist aber leicht verständlich, allgemein anwendbar, mathematisch eindeutig und führt durchaus zu schreib- und lesbaren Zeichen, z. B. $\bar{A}$: lies A-Strich. Die Beschaffung solcher Druckbuchstaben kann keine Schwierigkeiten bereiten. Dieses Prinzip ist auch von Eucken[30]), Eggert[31]), Sand[32]), Schumacher[36]) und vom AEF[33]) verwendet worden.

Es ist nötig, sich der Klarheit und Einfachheit halber für einen dieser Wege zu entscheiden und dann diesen allein folgerichtig durchzuführen. Wenn also in diesem Sinn das Schottky'sche System erweitert wird[34]), so gelangt man zu einem Ergebnis[35]), das in Tabelle II und III unter sinngemäßer Verwertung sachlich und historisch gerechtfertigter Wörter dargestellt ist. Bezeichnet man nach dem AEF Energie allgemein mit E, so folgt für die Ableitung nach λ $dE_{St}/d\lambda = \mathfrak{E}$. Ferner ergeben sich die zugehörigen $dE_{\ddot{a}Eb}/d\lambda$-Werte in Form von $\bar{\mathfrak{E}}$. Je nach den unter (3), (4), (41) und (42) angedeuteten Fällen kann man dann unmißverständlich $\mathfrak{E}$- oder $\bar{\mathfrak{E}}$-Werte verwenden. Wer will, kann sich auch für eine der beiden Arten allein entscheiden. Es ist stets leicht und eindeutig möglich, von einem $\mathfrak{E}$-Wert zu einem zugehörigen $\bar{\mathfrak{E}}$-Wert überzugehen.

Der Vorschlag trägt somit nicht nur den Interessen Rechnung, die der Ausschuß der Bunsengesellschaft oder der AEF im Auge hat, sondern kann auch das ganze vom Schottky'schen System umfaßte Gebiet von Anwendungsmöglichkeiten beanspruchen. Die umfassende Beachtung aller unter (3), (4), (41) und (42) zusammengestellten Fälle, unter Wahrung ausreichender Klarheit, Eindeutigkeit und Einfachheit, dürfte kaum noch Anlaß zu den sonst zu beobachtenden Mißverständnissen, zur Schwerverständlichkeit bei verschiedenen Interessenten geben. Dem berechtigten geäußerten Wunsch[36]), zugleich einen gewissen Überblick über die wichtigsten, anderweitig gebrauchten Zeichen zu geben, wurde sowohl in Tabelle I als auch II Rechnung getragen. Damit dürfte der Vorschlag auch als Vorarbeit für eine wohl später zu erwartende Ergänzung des AEF-Vorschlages zu einer allgemeiner anwendbaren Gesamtlösung gelten können[37]).

[27]) Siehe Fußnote 8.
[28]) Siehe Fußnote 8.
[29]) Siehe Fußnote 18.
[30]) Siehe Fußnote 12.
[31]) Siehe Fußnote 13.
[32]) Siehe Fußnote 21.
[33]) Siehe Fußnote 8.
[34]) Siehe Fußnote 16.
[35]) Wesentlich im Einklang mit K. Wohl, loc. cit.
[36]) H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen (Dresden und Leipzig 1938).
[37]) Inzwischen ist auch schon von anderer Seite diesem Vorschlag zugestimmt und angeregt worden, in einem weiteren Kreis darüber zu beraten.

Sicher wird auch die Bearbeitung von neuen Werken, wie etwa der geplanten Neuauflage des Landolt-Börnstein, an solchen Bestrebungen wie schon früher interessiert sein. Außerdem muß jede Klärung wenigstens mittelbar auch ihren Nutzen in der Forschung finden. Es sei hier nur an manche in Arbeit befindliche Gebiete der sogenannten nichtisothermen Thermodynamik erinnert.

Der Chemiker irgendwelcher Richtung, so auch der Kolloidchemiker, wird seine berechtigten Ansprüche u. a. durch Einordnung der ihm wichtigen Begriffe der Affinität und der Wärmetönung sowie durch Rücksichtnahme auf Einfachheit und Klarheit gewahrt sehen. Eine Stellungnahme zu diesem Vorschlag, evtl. brieflich an den Verfasser, könnte dem allgemeinen Ziel nur dienlich sein.

Bemerkung zur Arbeit von H. Brintzinger

„Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe beim analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten".[1]

Von P. H. Prausnitz (Jena). (Eingegangen am 2. Mai 1939)

Der Liebenswürdigkeit des Herrn Bulliard in Freiburg (Schweiz) verdanke ich den Hinweis auf eine sehr bemerkenswerte kurze Abhandlung von P. Balavoine: „Die Verwendung von Tiegeln mit poröser Filterplatte bei der Methode von Allihn", Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, Eidgenössisches Gesundheitsamt Bern **25**, 323 (1934).

Unter Hinweis auf eine der ältesten Arbeiten über Glasfilter von L. Moser und W. Maxymowicz[2]) bestätigt der Verfasser, daß heiße Fehling'sche Lösung an feinen Glasfiltertiegeln unter Umständen Gewichtsverluste von 2—3 mg hervorrufen kann. Würde man in üblicher Weise bei quantitativen Zuckerbestimmungen erst die Tara des Glasfilters feststellen und dann das Bruttogewicht von Filter + Kupferoxydul, so würde die Gewichtsminderung des Filters einen zu niedrigen Differenzwert des Niederschlags vortäuschen. Um diesem Übelstand grundsätzlich aus dem Wege zu gehen, bestimmt der Verfasser zunächst das Bruttogewicht, löst dann in üblicher Weise das Kupferoxydul in Säure auf, wäscht aus und bestimmt dann erst die Tara. Weil bekanntlich die Glasfilter von Säure praktisch überhaupt nicht angegriffen werden, kommt man durch diesen einfachen Kunstgriff zu unbedingt verläßlichen Werten.

Da mir dieses Verfahren vollkommen neu ist, da es anderseits einen Hauptnachteil bei der Verwendung von Glasfiltern in der quantitativen Analyse zu umgehen erlaubt, dürfte ein Hinweis an dieser Stelle am Platze sein.

[1]) Kolloid-Z. **86**, 16 (1939).
[2]) L. Moser und W. Maxymowicz, Chem.-Ztg. **48**, 693 (1934).

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Mitchell, J. S., und E. K. Rideal, **Photochemische Reaktionen in Einschichten. II. Die Photochemie der Proteine.** (Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **167**, 342, 1938.)

Quantitative Untersuchungen an Gliadin, Ovalbumin, Zein und Insulin auf n/100 H_2SO_4. Die Proteine in solchen Schichten können aufgefaßt werden als „makromolekulare Polykondensationsprodukte". In der ersten Annäherung wird der Primärvorgang sich in den „aromatischen" Chromophoren abspielen.

Tyrosin, Phenylalanin und vielleicht auch Tryptophan werden oxydiert. Auch hier sind die Metallspuren von Bedeutung. R. E. Lg.

Finch, G. J., **Das Polieren.** (Rev. Univ. Bruxelles **101**, 1, 1938.)

F. Kirchner war noch 1932 für die Ansicht von Newton (1704) eingetreten, daß es sich beim Polieren um ein einfaches Einebnen der oberflächlichen Unebenheiten handele. Finch tritt bezüglich der Metalle wieder für die amorphe Beilby-Schicht ein. C. S. Lees (1935) hat ihre Dicke beim leicht polierten Gold und Kupfer auf 3 mμ geschätzt. Das wären 15 bis 30 Atomlagen.

Zu dem üblichen Elektronenbeugungs-Verfahren kommt nun noch dieses: Auf eine polierte Kupferplatte wird Zink in sehr dünner Schicht niedergeschlagen und der Zustand der letzteren mit Hilfe der Elektronenbeugung auf einem Fluoreszenzschirme verfolgt. Zuerst zeigen sich viele sehr kleine Zinkkristalle. Aber bald darauf zeigt sich die amorphe Form. Das wiederholt sich beim Auftragen mehrerer Schichten.

Polierte Kristalle von Beryll, Zirkon, Turmalin, Hämatit, Kassiterit zeigen eine amorphe Oberfläche. Diejenigen von Diamant, Quarz, Saphir, Granat und Chrysoberyll sind dagegen kristallin. Das ist wegen der verschiedenen Schmierfähigkeit für die Technik von großer Bedeutung. Beim Orthoklas, Mondstein, Kordierit ist die Beilby-Schicht so dünn, daß sich neben dem Amorphen auch das Bild der kristallinen Unterlage zeigt. Beim Diamant trifft die Deutung von Newton zu. R. E. Lg.

Bailey, G. L. J., S. Fordham und J. T. Tyson, **Die Oberflächenstruktur des flüssigen Quecksilbers.** (Proc. physic. Soc. **50**, 63, 1938.)

Die kristalline Struktur, welche Debye, Menke, J. A. Prias, M. Wolf bei Röntgenbeugung gefunden hatten, ist auf dünne Häutchen von irgendwelchen Verunreinigungen zurückzuführen. Bei der Elektronenbeugung zeigt wirklich reines flüssiges Quecksilber amorphe Oberflächenstruktur. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Kujumzelis, Th. G., **Über die Änderung der Struktur des Wassers durch Ionen.** (Z. Physik **110**, 742, 1938.)

W. D. Bancroft hatte 1926 die Wirkung der Hofmeister'schen Reihe dadurch zu deuten versucht, daß die Ionen primär den Polymerisationsgrad des Wassers änderten; so wie es auch die Temerpaturänderung tut. — Dem wird hier widersprochen. Die beiden Strukturänderungen sind grundsätzlich verschiedener Art. R. E. Lg.

Hermans, J. J., **Der Einfluß eines Ultraschallfeldes auf den Grad der Koagulation eines negativen AgJ-Sols durch Elektrolyte.** (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 139, 1939.)

Aus dem Tyndall-Effekt wird auf den Koagulationsgrad geschlossen. Die beschleunigende Wirkung des Ultraschallfeldes macht sich besonders bei geringen Elektrolytkonzentrationen bemerkbar.

Weder Kavitation noch Temperaturerhöhung genügen zur Erklärung der Wirkung. Es wird vermutet, daß es sich um eine Wechselwirkung der Dipole handelt, nachdem die Doppellagen zerstört sind. R. E. Lg.

Ponthus, P., **Über die Rolle der Mizellarhydratation bei der Wirkung ultravioletter Strahlen auf Agarlösungen.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 671, 1939.)

24 Stunden nach Ultraviolettbestrahlung hat die Viskosität wässeriger Agarlösungen deutlich abgenommen. Enthält die Lösung jedoch gleichzeitig Alkohol (der allein die Vsikosität von Agarlösungen schon wesentlich herabsetzt), so nimmt der viskositätsvermindernde Einfluß der Ultraviolettbestrahlung mit steigendem Alkoholgehalt stetig ab und wird bei über 50 Proz. Alkoholgehalt gleich Null. Wahrscheinlich ist also die Ultraviolettbestrahlung nur bei genügender Hydratation des Kolloids wirksam. P. M.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Blodgett, K. B., **Ein Verfahren zur Verhinderung der Reflexion des Lichtes an Glas.** (Science [New York] [N. S.] **89**, 60, 1939.)

Überzieht man eine Glasplatte mit 44 Molekülagen von Cd-Arachinat, deren Gesamtdicke ein Viertel der Wellenlänge des Na-Lichts entspricht, so wird die Reflexion des Na-Lichtes aufgehoben und es tritt mehr durch die Glasplatte. R. E. Lg.

Lebsanft, K., **Ein neues Verfahren zum Trocknen wasserarmer Metallteile mittels Tri- oder Peremulsion.** (Metallwaren-Ind. Galvanotechn. **37**, 44, 1939.)

Emulgierung des benetzenden Wassers mit siedendem Trichloräthylen oder Perchloräthylen, denen ein Emulgator zugesetzt ist. R. E. Lg.

Macheboeuf, M., F. Tayeau und V. Battut, **Vergleich der verschiedenen Techniken der Abtrennung und Bestimmung der Globuline des Blutserums und ihrer Fraktionen. Betrachtungen über die Definition der Ausdrücke „Globuline", „Euglobuline" und „Pseudoglobuline".** (C. R. Soc. Biol. **130**, 481, 1939.)

Wendet man verschiedene Techniken der Abtrennung und Bestimmung der Globuline und ihrer Fraktionen auf ein und dasselbe Serum an, so erhält man ebensoviel völlig verschiedene Resultate, als man Methoden gebraucht hat. Verff. erheben deshalb die nur zu berechtigte Forderung, die Ausdrücke „Globuline", „Euglobuline" und „Pseudoglobuline" stets nur unter ausdrücklicher Anführung der zur Bestimmung herangezogenen Technik zu gebrauchen. P. M.

Baudouin, A., und J. Levin, **Neues Ultrafiltrationsgerät.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 599, 1939.)

Das von den Verff. erdachte Ultrafiltrationsgerät soll vor allem das Verstopfen der Filterporen und die Ablagerung einer konzentrierten, als zusätzliches Filter wirkenden Kolloidschicht auf der Membran vermindern. Zu diesem Zweck findet die Filtration von unten nach oben statt und die Filtermembran befindet sich stets an der Oberfläche des Filtriergutes, wo dessen Dichte und Viskosität am geringsten sind. P. M.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Segeberg, H., **Neuere Ergebnisse der Moorchemie.** (Angew. Chem. **52**, 69, 1939.)

Die von S. W. Souci (Kolloid-Z. **82**, 87, 1938) gegebene Einteilung der Humine und anderer organischer Moorbestandteile wird übernommen. Die alte Ansicht, daß es sich um ausgesprochen amorphe Stoffe handele, mußte auf Grund von röntgenographischen Untersuchungen verlassen werden. Es scheint ein mikrokristalliner Aufbau vorzuliegen.

Die von A. Hock (1937) angegebene „kapillaranalytische fluorometrische Methode" hat sich zur Untersuchung der Humusstoffe bewährt. Sie werden durch eine mit geglühtem $Al(OH)_3$ gefüllte Röhre gesaugt und dann im filtrierten ultravioletten Licht untersucht.

Die sehr große Bedeutung der Humusstoffe für die Fruchtbarkeit des Ackerbodens wird betont. Kolloidarme Böden können verbessert werden durch Zufuhr organischen Düngers mit gutem Sorptions- und Pufferungsvermögen. R. E. Lg.

Hoffmann, J., **Über photolytisch neutralisierte Elementarstoffe der Fluorite.** (Chem. d. Erde **11**, 368, 1937.)

Ist die Färbung der in der Natur oder künstlich mit Radium bestrahlten Fluorite auf elementares Ca

zurückzuführen, so sollte man eine alkalische Reaktion des gepulverten Materials erwarten. Bisher ist eine solche bestritten worden. Bei einzelnen Fluoriten wurde sie aber jetzt gefunden.

Die verschiedenen Fluorite verhalten sich je nach Gitterstörungen und Beimengungen sehr verschieden. Ein durch einwöchentliche Bestrahlung mit 610 mg Radiumelement hellblau gewordener Fluorithexaeder zeigte anscheinend deshalb nach dem Pulvern keine alkalische Reaktion, weil er durch Tageslicht rasch wieder entfärbt wurde.

Bei der Deutung der verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit der Fluorite gegen unsichtbare Strahlungen rechnet Hoffmann auch damit, „daß die Bindung der Metallionen mit Fluorionen derart fest ist, daß hierbei sogar das stark lichtempfindliche Ag-Kation seine Lichtempfindlichkeit einbüßt". [Lichtempfindlich ist aber in den (anderen) Ag-Halogeniden das Halogen-Ion! Ref.] R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Rapkine, L., **Sulfhydrylgruppen und enzymatische Oxydoreduktion.** (Biochemical J. **32**, 1729, 1938.)

Das Enzym, welches die Oxydoreduktion zwischen Triosephosphorsäure und Brenztraubensäure bewirkt, wird durch Jod inaktiviert. Die Reaktivierung, die dann durch H_2S möglich ist, wird befördert, wenn man das Koenzym durch Adsorption auf Tierkohle entfernte. R. E. Lg.

Brock, N., H. Drukrey und H. Hamperl, **Zur Wirkungsweise kanzerogener Substanzen.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **189**, 709, 1938.)

3,4-Benzpyren wird aus Alkohol, Äther, Azeton, Öl, ferner aus wässerigen Lösungen von Desoxycholsäure und Koffein adsorbiert (unter Verlust der violetten Fluoreszenz) durch positive Adsorbentien wie Tierkohle und $Fe(OH)_3$. Negative Adsorbentien wie Quarz, Kaolin, Bolus sind unwirksam. Die beim Tier wirksame Form ist, wie der Durchtritt durch Kollodiummembran zeigt, die molekulardisperse. Benzopyrin wird im Organismus hauptsächlich durch lipoidreiche Gewebe gespeichert. R. E. Lg.

Northen, H. T., **Protoplasmatische Struktur bei Spirogyra. III.** (Botanical Gaz. **100**, 238, 1938.)

Zentrifugalkräfte, die normalerweise noch keine Verlagerung der Chloroplasten herbeiführen, taten das meist dann, wenn man Lösungen von anästhetischen Mitteln hatte einwirken lassen. R. E. Lg.

Nishina, Y., und H. Nakayama, **Über die Absorption und die Verlagerung des Natriums in der Pflanze.** (Sci. Pap. Inst. physic.-chem. Res. **34**, 1635, 1938.)

Radioaktiv gemachtes Na nimmt den gleichen Weg wie radioaktiv gemachtes P: Nach der Aufnahme durch die Wurzeln werden sie in der Hauptsache mit dem Transspirationsstrom durch das Xylem nach oben geführt. Ein Teil benutzt dazu das Phloem. Von hier aus können sie rasch in Rinde und Holz diffundieren. Für den Wuchsstoff gilt nach Yamane (1938) das Gleiche. R. E. Lg.

Schorr, L., **Erzeugung und Nachweis von Myelinformen in lebenden Pflanzenzellen.** (Z. wiss. Mikrosk. **55**, 281, 1938.)

Neue Beiträge zu der Erfahrung von Czapek (1910), daß unschädliche Mittel (Koffein usw.) in lebenden Pflanzenzellen Myelinfiguren zu erzeugen vermögen. Verbascum-Zellen eignen sich besonders dazu. Hier treten die Figuren nach einem Trauma nur in den Vakuolen auf.

Daß basische Farbstoffe und auch farblose Alkalien tiefgreifende Kolloidänderungen im Vakuolensaft hervorrufen können, war schon aus der Vakuolenkontraktion bekannt. Nach Schorr vermögen diese Mittel auch Myelinfiguren hervorzurufen. R. E. Lg.

Liebaldt, E., **Die Silberreduktion der Chloroplasten unter einem neuen Gesichtspunkt.** (Protoplasma **31**, 267, 1938.)

Unter den Befunden an mehr als 100 Pflanzenarten werden als auffällig herausgestellt solche, die Anklänge an rhythmische Ag-Fällungen (s. Kolloid-Z. **80**, 239) erkennen lassen. An Bedingungen für die Plastidenschwärzung sind zu nennen: Vorhandensein einer reduzierenden oder Fehlen einer die Reduktion hemmenden Substanz, genügende Permeabilität und Diffusionsgeschwindigkeit, aber auch „richtende Kräfte" unbekannter Art. —r.

Fürlinger, H., **Harnstoff-Permeabilität der Epidermis etiolierter und ergrünender Blätter.** (Protoplasma **31**, 277, 1938.)

Messungen der Deplasmolyse- und der Plasmolysezeit mit $1^1/_2$ mol. Harnstofflösung an Blattzellen von Sedum praealtum ergeben: bei Übergang zum Frühling (besonders während Februar—März) stark erhöhte Permeabilität und verringerte Viskosität. Die Permeabilitätszunahme während des Ergrünens etiolierter Blätter erfolgt langsam und bis zum Abschluß des Vorganges (indirekte Lichtwirkung im Zusammenhang mit der Stoffwechselumstellung). —r.

Bancher, E., **Mikrochirurgische Kernstudien.** (Protoplasma **31**, 301, 1938.)

Anstichversuche in Traubenzucker- und besonders in KCNS- und KNO_3-Lösungen ergeben eine fortlaufende Reihe der Kernstrukturänderungen von Vergröberung, Fadenretikulum (verschwindend), hyalinem Kern mit erhaltenen Nukleolen, Fadenretikulum (aufscheinend), grobkörniger bis -fädiger Struktur, drei Entmischungsformen und Auflösung des Gelanteiles bis zum optisch leeren „Glaskern" (ohne Nukleolen) bzw. zum koagulierten Kern. —r.

Stroh, L., **Über prämortale Mazeration bei Oszillarien.** (Arch. Protistenkunde **91**, 187, 1938.)

Zerfall fadenbildender Organismen in ihre Einzelzellen ist seit v. Mohl (1835) und Schleiden (1844) bekannt. Bei einer blaugrünen Alge von Rügen darf dieser physiologische Zerfall wohl darauf zurückgeführt werden, daß die Querwände eine sehr feine mittlere Lamelle besitzen, welch letztere sehr stark anquellen oder sich sogar auflösen kann. Fr. E. Lloyd hat dieses (1926) auch bei Spirogyra- und Mougeotiafäden angenommen. R. E. Lg.

Schorr, L., **Verdrängungswachstum, polysiphoner Bau und ringförmige Zellen bei Cladophora.** (Arch. Protistenkunde **91**, 222, 1938.)

Im Anschluß an weitere Beobachtungen über die Verdrängung einer Zelle durch das „Einwachsen" der in akropetaler Richtung sich anschließenden Nachbarzellen werden grundsätzliche Fragen nach einem submikroskopischen Bau des Protoplasmas gestellt. Ist er zu folgern aus der Orientierung der darin liegenden Einschlüsse? Bei den sehr langen Zellen der Chlodophora gelingt noch nicht die Entscheidung, ob eine longitudinal orientierte submikroskopische Struktur vorliegt oder ob sie schraubig ist. R. E. Lg.

Castle, E. S., **Strukturorientierung in der Zellwand von Phycomyces.** (Protoplasma **31**, 331, 1938.)
Mehrfacher Nachweis netziger Orientierung von Fibrillen der primären Wand in der Kutikula und Bezugnahme auf die Umstellung der Struktur zur spiraligen der fertigen Wand; Unterscheidung einer interfibrillaren, optisch entgegengesetzten Substanz zwischen den Fibrillen. —r.

Lepeschkin, W. W., **Untersuchungen über thermo- und photochemische Erscheinungen beim Absterben der Zellen.** (Protoplasma **31**, 357, 1938.)
Durch Austrocknen der Hefe bei 35—40° wird die Reaktionswärme toter Zellstoffe mit Sublimat erhöht (Grund: verstärkte Eiweißhydrolyse), die Todeswärme nicht verändert (der Tod also nicht durch vermehrte Enzymtätigkeit, sondern wahrscheinlich durch mechanische Wirkung des Austrocknens hervorgerufen); bei allmählichem Austrocknen in offenem Gefäß sinkt auch die Reaktionswärme beträchtlich, in verschlossenem weniger (Eiweißoxydation, Vitaidzerfall). Durch direkte Belichtung (20 Min.) werden Todes- und Reaktionswärme erhöht (Synthese von Vitaiden durch UV. bzw. schwache Eiweißhydrolyse); die UV.-Strahlen der Quecksilberlampe lassen neben synthetischer auch eine zerstörende Wirkung erkennen (starke Erhöhung der Reaktionswärme). —r.

Wieler, A., **Die Sphäritnatur der Stärkekörner und einiger anorganischer Verbindungen.** (Protoplasma **31**, 370, 1938.)
Alle die verschiedenen Stärkearten, die hier in großer Zahl untersucht werden, sollen nicht durch Kristallisieren, sondern als Niederschlag aus hinzutretender Glykoselösung innerhalb einer Niederschlagsmembran entstehen, indem sich die niedergeschlagenen Mikrosphärite aneinanderlegen und verkleben (Isolierung durch Kochen mit H_2O oder Einwirkung von H_2SO_4). Die dunklen (Waben-)Schichten werden von Amylose, die hellen (der Wabenwände und der „Kanalstruktur") von Amylopektin gebildet. Unterschiede der Stärken verschiedener Pflanzen sollen ähnlich wie Niederschläge anorganischer Art (Sphärite von $Zn_3(PO_4)_2$, $ZnCO_3$ u. a.) chemisch bedingt sein (ungleicher Anteil an Amylopektin). —r.

Suter, H., **Über die Eignung der Schlierenmethode zur Messung osmotischer Zustandsgrößen.** (Protoplasma **31**, 421, 1938.)
Bei Verletzung des Pflanzengewebes beim Präparieren entstehen durch Saftaustritt je nach dem spezischen Gewicht fallende oder steigende Schlieren; zusammen mit Rohrzucker reagiert der Zellsaft in einer Konzentration, die einem einleuchtenden Saugkraftwerte lebender Zellen nahekommt und daher dafür gehalten werden könnte (V. Arcichovskij, Planta **14**, 1931). Die von A. Ursprung umrissenen Bedingungen für die Eignung des Versuches zu osmotischen Bestimmungen sind oft nicht erfüllt, und Schlierenbildung durch Wasserabgabe aus intakten Wurzelzellen hat sich nur in stark hyperosmotischen Lösungen gezeigt. Häufig eignet sich das Verfahren zur Ermittlung des spezifischen Gewichts des zum Ausfließen gebrachten Zellsaftes; indirekt kann manchmal aus diesen Werten bei sonst gleichem Verhalten auf Verschiebungen der Saugkraft geschlossen werden. —r.

Jahnel, H., **Untersuchungen über die Elektrolytkonzentration des Transpirationsstromes.** (Jahrb. wiss. Bot. **86**, 527, 1938.)
Bei Leitfähigkeitsmessungen am Wasser in Gefäßzellen sinken die Werte in folgender Reihe der Stellung der Lanzettnadeln: beide Nadeln parallel hintereinander quer zur Stromrichtung > ebenso nebeneinander > hintereinander in Stromrichtung > parallel in 2 cm Abstand nebeneinander; von geringerem Einfluß sind Messungsort an der Zelle und Nadelentfernung, wichtig für die Auswertung die Temperaturkorrektur. Gefunden wurden Tagesschwankungen, die am wenigsten in der Wurzel hervortreten und nach der Baumkrone zu wachsen (nur teilweise unabhängig von der Bestrahlung); tageszeitliche Schwankungen des Elektrolytgehaltes (Salzgewinn für den Baum); mit der Stammhöhe wachsende Konzentrationsschwankungen, die nach dem Holzbau der Ring- und Zerstreutporigen und der Nadelhölzer von Strömungsgeschwindigkeit, Gefäßlänge und -weite abhängen. —r.

Marquardt, H., **Die Röntgenpathologie der Mitose.** (Z. Bot. **32**, 401, 1938.)
Bestrahlung von Wurzelspitzen (Scilla) und Pollen (Bellevalia) mit ~700 r ergibt einen reversiblen Primäreffekt (nicht röntgenspezifisch, Einfluß auf das kolloide Substrat) innerhalb 10 Stdn. (anderes Verhalten beim Fixieren der Kerne, Teilungsstörungen und -verzögerungen, Verklebung von Chromosomen usw.), sowie einen sekundären mit Fragmentationen und Restitutionen an den Chromosomen (hier bemerkenswert die Übereinstimmung experimentell hervorgerufener mit spontanen Chromosomenveränderungen). —r.

Langmuir, I., und V. J. Schaefer, **Die Aktivität von monomolekularen Schichten von Urease und Pepsin.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 1351, 1938.)
Bei beiden ist die fermentative Wirksamkeit größer als bei der Ausgangsflüssigkeit. Die Schicht bei Urease hat 2 mμ Dicke. Na-Desoxycholat hebt die Wirksamkeit der Ureaseschicht auf Harnstoff dadurch auf, daß es die hydrophoben Gruppen der Oberfläche fixiert. R. E. Lg.

Michel, W., **Membranstudien an Codium.** (Arch. Protistenkunde **91**, 292, 1938.)
Wie andere Pflanzenzellen von siphonalem Habitus zeigen auch die Palisadenschläuche von Codium nach Einstellung des Flächenwachstums ihrer Membran an ihrer Spitze bemerkenswerte Strukturen. Der Zenithpunkt von Codium ist mit einem System konzentrischer Ringe umgeben. Auch die vorliegende Bearbeitung brachte noch nicht die Entscheidung, ob es sich um die Wirkung mechanischer Spannungen handelt oder ob sie mit einer Lamellensprengung in Zusammenhang stehen. R. E. Lg.

Haines, R. B., **Wirkung des Frierens auf Bakterien.** (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B **124**, 451, 1938.)
Das aus B. pyocyaneus bei —20° extrahierte native Protein koaguliert kaum, wenn man es auf dieser Temperatur hält. Dagegen erfolgt bei —2° rasche Koagulation. Hierauf wird die Abtötung eines Teils der Bakterien bei dieser Temperatur zurückgeführt. Sporen sind widerstandsfähig gegen diese Kältegrade. R. E. Lg.

Ellis, E. L., und M. Delbrück, **Das Wachstum der Bakteriophagen.** (J. gen. Physiol. **22**, 363, 1939.)

Die großen Proteinmoleküle der Virusarten können sich innerhalb lebender Zellen vervielfältigen. Diese für das Verständnis von Lebensvorgängen grundlegende Tatsache ist dem chemischen Verständnis noch nicht nähergebracht worden. Auch die Bakteriophagen zeigen (bei Gegenwart geeigneter Bakterien) die Fähigkeit der Vervielfältigung. Man hofft, bei ihnen leichter in das Wesen des Vorgangs eindringen zu können. Zu einer Erörterung dieser Hauptsache kommt es allerdings nicht.

Der erste Schritt im Wachstum der Bakteriophagen ist die Anlagerung an passende Bakterien, die hier als Adsorption bezeichnet wird. Die Anzahl der nichtangelagerten Bakteriophagen wird nach gewissen Zeiten durch Trennung mit der Ultrazentrifuge bestimmt. R. E. Lg.

Laubenheimer, K., **Beziehungen der Antikörper zu den verschiedenen Eiweißfraktionen des Serums.** (Chemie u. Physiol. d. Eiweißes. 3. Frankfurter Konferenz (Dresden und Leipzig 1938) S. 86.

Frankel und Olitzko gaben an, Antikörper durch Adsorption an anorganische Stoffe und Elution von Serumproteinen ganz befreit zu haben. In Wirklichkeit ist das bisher mit keinem Verfahren gelungen. Deshalb ist auch die chemische Beschaffenheit der Antikörper noch völlig unbekannt. R. E. Lg.

Prigge, R., **Eiweiß als Antigen.** (Chemie u. Physiol. d. Eiweißes. 3. Frankfurter Konferenz (Dresden und Leipzig 1938) S. 72.

Das Eiweiß im Antigen hat wahrscheinlich nur Schlepperfunktion, die seiner kolloiden Größe zukommt. Das Eiweiß des Antigens kann ersetzt werden durch Kaolin, Aluminiumhydroxyd und manche andere adsorbierende Teilchen. R. E. Lg.

Linneweh, F., **Zur Pathogenese und Therapie der Nephrose im Kindesalter.** (Mschr. Kinderheilk. **74**, 216, 1938.)

Die zur Ödemausschwemmung benutzte diuretische Wirkung großer peroraler Harnstoffmenge kann oft wegen Darmreizung nicht ausgenutzt werden. Glykokoll ist vorzuziehen. Wie beim Harnstoff ist auch hier die Entscheidung über verschiedene Wirkungsmöglichkeiten noch nicht möglich.

Um die bei Nephrose verminderte Proteinmenge des Blutes wieder zu heben, benutzt Linneweh eine Heilnahrung aus Proteinen, die aus Rinderblut gewonnen werden. Beabsichtigt sind Versuche mit der Infusion von Albumin, das auf elektrodialytischem Wege aus menschlichem Blut hergestellt ist. R.E.Lg.

Linneweh, F., **Zur Frage der klinischen Bedeutung der Vehikelfunktion der Harneiweißkörper.** (Klin. Wschr. **18**, 301, 1939.)

Bei Proteinmangel im Blut muß auch die Vehikelfunktion im Sinne von Bennhold herabgesetzt sein. Bei Albuminurie fällt außerdem die Fähigkeit der Niere weg, gewisse körperwichtige, normalerweise nicht harnfähige Stoffe vom Vehikel abzubauen. [Wie weit eine Störung der Rückresorption in den Harnkanälchen daran beteiligt sein kann, bleibt hier unerörtert. Ref.] R. E. Lg.

ehrens, M., **Über die Lokalisation der Hefenukleinsäure in pflanzlichen Zellen.** (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **253**, 185, 1938.)

Sie befindet sich nicht im Zellkern, sondern im Protoplasma. R. E. Lg.

Wels, P., **Beobachtungen am bestrahlten Zellkern.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **189**, 113, 1938.)

Wie in einer Eiweißlösung durch Röntgenbestrahlung die Anzahl der Ultramikronen im Dunkelfeld zunimmt, so ist es auch beim Kern der Eizelle. Es wird vermutet, daß diese Eiweißkoagulation die Grundlage für die Hemmung der Zellteilung ist.

Diesem kolloidchemischen Vorgang ist eine chemische Änderung des Eiweißmoleküls übergeordnet, die sich durch Fluoreszenzsteigerung äußert. Letztere wird wie im Reagensglasversuch auch an Kernkörperchen und den fädigen Gerüststrukturen des Kerns nachgewiesen. Fluoreszenzsteigerung und Mutation werden zusammenhängen. R. E. Lg.

Brooks, J., und J. Pace, **Die Verteilung des Kohlendioxyds im Hühnerei.** (Proc. Roy. Soc., London, Serie B **126**, 196, 1938.)

Bei 25° C ist der Gehalt an CO_2 im Eiweiß 8 Proz. höher, als wie er nach dem Löslichkeitskoeffizienten nach dem Salz- und Wassergehalt des Eiweißes erwartet werden sollte. Es wird vermutet, daß die überschüssige Löslichkeit ähnlich wie beim Blutserum bedingt ist durch Spuren von Lipoiden. R. E. Lg.

Weber, Fr., **Notizen über den Drosera-Tentakel-Schleim.** (Protoplasma **31**, 289, 1938.)

Der fadenziehende, beim Eintrocknen doppelbrechend werdende Schleim wird durch Giroud's Reagens auf Askorbinsäure (saure $AgNO_3$-Lösung) nur bei Belichtung geschwärzt. —r.

Levaditi, C., **Ultravirus und Fluoreszenz.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 605, 1939.)

Im Fluoreszenzmikroskop sind die Elementarkörperchen des Vakzinevirus nach Anfärben mit geeigneten fluoreszierenden Farbstoffen (besonders Thioflavin S) so deutlich sichtbar, daß man sie zählen und ihre Form erkennen kann. P. M.

Woodard, H. Q., **Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf die kolloiden Eigenschaften von Erythrozyten.** (J. physic. Chem. **42**, 47, 1938.)

Die Erythrozyten (Schaf) schwellen an und neigen mehr zur Hämolyse, wenn sie im frischen Zustand bestrahlt werden (200 kv). Die umgekehrte Wirkung zeigt sich, wenn sie vorher einige Tage bei tiefer Temperatur in physiologischer NaCl-Lösung aufbewahrt worden waren. Der Angriffspunkt der Strahlen wird nicht in der Membran, sondern im Innern der Zellen gesucht: Bei frischen Zellen soll die osmotische Wirksamkeit steigen, weil das Hämoglobinmolekül gespalten wird. Bei gealterten Zellen soll es dagegen koaguliert werden. R. E. Lg.

Macheboeuf, M., und F. Tayeau, **Versuche über die Natur der Serumalbumine Lipoidnephrosekranker.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 478, 1939.)

Die von den Lipoiden befreiten Serumalbumine Lipoidnephrosekranker üben genau den gleichen kolloidosmotischen Druck pro Gramm aus und haben den gleichen isoionischen Punkt wie die entsprechend behandelten Serumalbumine von Normalpersonen. Das gelegentlich von anderen Autoren beschriebene besondere osmotische Verhalten der Serumeiweißkörper von Nephrosekranken ist den Verff. zufolge darauf zurückzuführen, daß in diesen Fällen die Lipoide vor Ausführung der Messungen nicht entfernt worden waren. [Ebensowenig wie diese anderen Autoren tragen aber die Verff. der Tatsache Rechnung, daß der kolloidosmotische Druck pro Gramm keine

Konstante ist, sondern mit der Eiweißkonzentration des Meßgutes stark schwankt. Wenn man diesen Umstand berücksichtigt, so erkennt man, daß der vermeintliche Einfluß der Lipoide, wenn nicht gleich Null, so doch wenigstens äußerst gering ist. Ref.] P. M.

Mazille, M., **Die Bindung der Farbstoffe an das Globulin des Blutes.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 389, 1938.)

Diejenigen kolloiden oder halbkolloiden Farbstoffe, welche mit den Serumeiweißkörpern nicht ausflocken, finden sich nach Zusatz zum Serum im viskösen Eiweißkörper wieder (d. h. in der durch Säurezusatz nach Elektrodialyse ausgefällten, in physiologischer Kochsalzlösung unlöslichen Fraktion), gleichgültig, ob es sich um elektropositive oder elektronegative Farbstoffe handelt. (Vgl. aber nachstehendes Referat der von Boutaric erhobenen Einwände!) P. M.

Doladilhe, M., und M. Mazille, **Ein einziger Bestandteil des Serumeiweißgebäudes bindet die Farbstoffe in vitro.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 128, 1939.)

Durch „trockene" Elektrodialyse (Mazille, C. R. Acad. Sci. **207**, 1135, 1938) kann man die Gesamtheit der Serumeiweißkörper als homogenen Block zur Abscheidung bringen. In physiologischer Kochsalzlösung gibt dieser Block eine lösliche Eiweißfraktion ab, während eine andere, visköse und transparente Fraktion ungelöst bleibt. Sämtliche dem Serum zuvor zugesetzten Farbstoffe, gleichgültig, ob elektropositiv oder elektronegativ, finden sich quantitativ in diesem unlöslichen Bestandteil wieder. (Vgl. aber nachstehendes Referat der von Boutaric erhobenen Einwände! S. 102). P. M.

Macheboeuf, M.-A., u. F. Tayeau, **Freisetzung der Lipide aus gewissen Lipideiweißkenapsen des Blutserums durch verschiedene Seifen.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 1181, 1938.)

Durch Äther werden in Gegenwart gewisser Seifen (Palmitate oder Dibromstearate) die an die Serumglobuline gebundenen Lipide völlig extrahiert, nicht aber die an die Albumine gebundenen Lipide. Vor allem die „säurefällbaren Albuminlipidkenapsen" (Nomenklatur von Macheboeuf) sind besonders stabil und widerstehen annähernd restlos der Äther-Seifenbehandlung. P. M.

Macheboeuf, M.-A., und F. Tayeau, **Methode zur Entlipidierung der Blutserumglobuline ohne Denaturierung. Anwendung auf die Untersuchung der Lipide bei der Fraktionierung der Globuline in Euglobuline und Pseudoglobuline.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 1184, 1938.)

Durch Dibromstearat und Äther lassen sich die Serumglobuline, ohne denaturiert zu werden, von den begleitenden Lipiden befreien. Die so lipidfrei gemachten Globuline sind in ihrer Gesamtheit in destilliertem Wasser löslich. Die sogenannten Euglobuline sind also, den Verff. zufolge, nichts Anderes als eine Lipideiweißverbindung, die nur infolge ihres Lipidgehalts in reinem Wasser unlöslich ist. P. M.

Loiseleur, J., und W. Nyka, **Viskositätsveränderungen der Gemische von spezifischem Serum und Antigen im Verlauf der Serum- und Eieranaphylaxie des Kaninchens.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 1103, 1938.)

Zusatz von Ovalbumin oder Pferdeserum zu dem Serum eines für das betreffende Antigen sensibilisierten Kaninchens bewirkt eine erhebliche Steigegerung der Viskosität; die Viskosität des Serums eines nichtsensibilisierten Tieres hingegen fällt unter den gleichen Bedingungen ab. [Dieses Ergebnis ist im wesentlichen eine Bestätigung älterer Befunde von Lecomte du Noüy (C. R. Soc. Biol. **90**, 158, 1924), M. Coppo (C. R. Soc. Biol. **118**, 1307, 1935) und — was die Verff. zu erwähnen vergessen — A. Lumière und P. Meyer (Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 219, 1935). Ref.] P. M.

Loiseleur, J., **Über die Viskosität des Tetanus- oder Diphtherie-Antiserums in Gegenwart seines Antigens.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 1105, 1938.)

Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Schlangengift-Antiserum und beim Serum eines gegen Ovalbumin oder Pferdeserum sensibilisierten Tieres nimmt die Viskosität des Tetanus- und des Diphtherie-Antiserums bei Zusatz des Antigens nicht zu, was Verf. darauf zurückführt, daß wahrscheinlich in diesen Fällen die Volumvermehrung der Eiweißteilchen nicht erheblich genug ist, um mit der angewandten Meßmethode erfaßt zu werden. [Lecomte du Noüy (Ann. Inst. Pasteur **56**, 359, 1936) hat aber Viskositätsvermehrung beim Mischen von Diphtherie-Antiserum und Toxin feststellen können.] P. M.

Paillot, A., und A. Gratia, **Anwendung der Ultrazentrifugierung zur Isolierung des Virus der Fettsucht der Seidenraupe.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 1178, 1938.)

Aus dem Blut fettsuchtkranker Seidenraupen läßt sich das Virus durch Ultrazentrifugieren in Form von feinsten, ultramikroskopisch sichtbaren Körnchen abscheiden. Im Gegensatz zum Virus der Mosaikkrankheit des Tabaks läßt sich dieses Virus nicht kristallisieren. P. M.

Jonnard, R., **Die interferometrische Titration der Scharlachheilsera.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 263, 1938.)

Vermischt man Scharlachheilserum und Extrakte aus Kulturen hämolytischer Streptokokken in abgestuften Proportionen, so tritt eine ganze Reihe von Minima des Brechungsindex auf. Im Gegensatz zur üblichen biologischen Bestimmungsmethode scheint man also mit der Interferenzrefraktometrie mehrere in den Streptokokkenkulturauszügen enthaltene Antigene gleichzeitig zu titrieren. P. M.

Jeanneney, G., C. Wangermez und J. Leymarie, **Die Veränderungen des Brechungsindex des Plasmas von im Eisschrank aufbewahrtem Blut.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 670, 1938.)

Während der ersten 14 Tage ändert sich der Brechungsindex des Plasmas von im Eisschrank aufbewahrtem Blut nicht. Dann steigt er mehr oder weniger rasch an, und das Plasma wird infolge von Hämolysebeginn zunehmend rötlich gefärbt. P. M.

Morel, Ch., **Die durch Azeton extrahierbaren Lipoide des viskösen Eiweißkörpers spielen bei der Serumanaphylaxie keine Rolle.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 719, 1938.)

Nach Doladilhe (vgl. zahlreiche frühere Referate!) ist die Fähigkeit des Blutserums, Anaphylaxie zu erzeugen, an die Anwesenheit des „viskösen Eiweißkörpers", einer Globulinfraktion, gebunden. Sie ist von den Lipoiden, die diese Fraktion begleiten, unabhängig. Die aus dem viskösen Eiweißkörper durch Azeton ausgezogenen Lipoide vermögen in der Tat weder zu sensibilisieren noch den Schock auszulösen. P. M.

Goldie, H., und G. Sandor, **Der Einfluß des Ketens auf das Flockungsvermögen des Diphtherie-Antiserums.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 974, 1938.)

Fortschreitende Azetylierung des Diphtherie-Antiserums durch Behandlung mit Keten vermindert zunächst sein Flockungsvermögen, das bei Absättigung von etwa 15 Proz. der Aminogruppen völlig verschwindet. Der Antitoxintiter des Serums erfährt dabei zunächst keinerlei Verminderung und wird erst bei Blockierung von über 40 Proz. der Aminogruppen beeinträchtigt. Zusatz azetylierten Diphtherie-Antiserums vermindert oder unterdrückt sogar völlig die Ausflockung unbehandelten Antiserums durch Diphtherietoxin. Die oberflächliche Azetylierung der Eiweißkörper des Diphtherie-Antiserums verhindert also die Ausfällung nicht nur der von diesem, sondern auch der von einem unbehandelten Antiserum mit dem Antitoxin gebildeten Komplexverbindungen. P. M.

Sandor, G., und H. Goldie, **Über die Natur der Abschwächung des anaphylaktogenen Vermögens azetylierten Diphtherie-Antiserums.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 978, 1938.) **Die Natur der Abschwächung der anaphylaktogenen Eigenschaft der Serumproteine durch Keten.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 741, 1938.)

Die Azetylierung durch Keten vermindert im allgemeinen das Vermögen der Serumeiweißkörper, Anaphylaxie zu erzeugen, wobei es sich um eine Wirkung der Azetylierung und nicht etwa um eine Folge des Durchleitens eines Gases durch das Serum handelt. In einzelnen Fällen bleibt aber die Wirkung des Ketens aus. Kontrollversuche zeigen, daß das nicht auf technische Umstände, sondern auf eine noch ungeklärte spezifische Eigenheit dieser Seren zurückzuführen ist. P. M.

Lacassagne, A., und M. Rouyer, **Der Einfluß der Durchfeuchtung auf die Strahlenempfindlichkeit; Versuche mit Schlangengift.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 434, 1938.)

Bestrahlung mit 10 Millionen *r* hebt die Giftigkeit in physiologischer Kochsalzlösung gelösten Schlangengiftes (Vipera aspis) fast völlig auf und schwächt sein Hämolyse- und Koagulationsvermögen stark ab; auf trockenes Schlangengift hat die gleiche Behandlung keinen oder fast keinen Einfluß. Die Abhängigkeit der Strahlenwirkung von der Durchfeuchtung ist schon von anderen Autoren an Samen, Askariseiern usw. gezeigt worden; während man aber bisher diese Erscheinung auf biologische Vorgänge zurückzuführen suchte, zeigen die Versuche an Schlangengift, daß ihre Ursache rein physikochemischer Natur ist. P. M.

Jacob, S., **Die Isoagglutinine sind in der Globulinfraktion des Blutserums enthalten.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 483, 1938.)

Mittels der Azetonfällung der Eiweißkörper in der Kälte nach Piettre glaubt Verf. nachweisen zu können, daß die für die Blutgruppe maßgeblichen Isoagglutinine des Blutserums sich weder in der Albumin-, noch in der Myxoglobulinfraktion befinden, sondern in der Globulinfraktion. P. M.

Ramon, G., **Die Flockung in den Gemischen von Tetanusbouillon und spezifischem Serum und die Messung des Antigenwerts des Tetanustoxins und Anatoxins.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 539, 1938.)

Wie das Diphtherieantigen lassen auch das Tetanustoxin und Anatoxin sich mittels der in Gemischen bestimmter Proportion mit spezifischem Antiserum auftretenden Flockung auswerten, sofern man dazu das vom Institut Pasteur gelieferte Serum verwendet, das nicht wie die meisten dieser Sera mehrere, sondern nur eine einzige Flockungszone aufweist. P. M.

Delage, B., **Das Lipoideiweißsystem des Serums während der experimentellen Urannitratnephritis.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 735, 1938.) **Das Lipoideiweißsystem des Serums im Verlauf der infektiösen Anämie und der Durine der Equiden.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 985, 1938.)

Bei einer Reihe von Krankheitszuständen ist die Festigkeit der Lipoideiweißbindung im Serum vermehrt (Bull. Soc. Chim. biol. **17**, 938, 1935; **19**, 1407, 1937). Auch während der experimentellen Urannephritis des Hammels, bei der die Gesamtmenge der Serumlipoide ganz unregelmäßig schwankt, und bei der Anämie und der Durine des Pferdes und des Esels nimmt die durch Äther in der Kälte extrahierbare Lipoidfraktion stets ab, die Stabilität der Lipoideiweißbindungen ist also erhöht. P. M.

Wahl, R., **Eine einfache Technik zur Herstellung fester synthetischer Kulturmedien mittels Kieselsäuregel.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 854, 1938.)

Setzt man zu einer synthetischen Bakteriennährlösung zunächst Kaliumsilikat und dann Salzsäure, so entsteht ein Gel, das man durch Tyndallisieren keimfrei machen, auf das gewünschte p_H bringen und zur Bakterienzucht verwenden kann. Das bei der Ausfällung der Kieselsäure entstehende Kaliumchlorid stört in keiner Weise. P. M.

Polonowski, M., und A. Lindenberg, **Die Verteilung der Alkohole und Ketone homologer Reihen auf das Außenmedium und das Gewebswasser von Fischen.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 880, 1938.)

Der Verteilungsquotient der Alkohole und der Ketone einer homologen Reihe zwischen dem Gewebswasser eines Fisches und seinem Außenmedium nimmt mit steigendem Molekulargewicht annähernd proportional zu dessen Kubikwurzel ab. [Nach Nicloux (vgl. zahlreiche frühere Referate!) ist dieser Quotient ein Maß des an die Eiweißkörper gebundenen Wassers und bewegt sich gegenläufig zu dessen Menge. Aus den Beobachtungen der Verff. könnte man also schließen, daß die kleinmolekularen Alkohole und Ketone tiefer zwischen die gebundenen Wassermoleküle eindringen als die hochmolekularen. Ref.] P. M.

Jacquot, R., und A. Lindenberg, **Die Veränderungen der Verteilung der niedrigsten drei Alkohole auf das Außenmedium und das Gewebswasser von Blenniiden in Abhängigkeit vom Salzgehalt des Flüssigkeitsmediums.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 881, 1938.)

Der Verteilungsquotient der niedrigsten drei Alkohole zwischen dem Gewebswasser von Fischen und dem Außenmedium steigt mit dem Salzgehalt dieses letzteren an, und zwar um so mehr, je länger die Kohlenstoffkette des Alkohols ist. [Die Einwirkung des Salzgehaltes des Außenmediums auf die Hydratation der Gewebe ist bekannt. Dennoch steht die vorliegende Beobachtung im Widerspruch mit der Nicloux'schen Theorie: in stark salzhaltigem Wasser werden nämlich Verteilungsquotienten von über 1 gefunden, woraus sich nach Nicloux für die Menge gebundenen Wassers negative Werte ergeben würden. (Vgl. vorstehendes Referat!) Ref.] P. M.

Boutaric, A., **Über die Bindung der Farbstoffe durch die verschiedenen Bestandteile des Blutserums.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 132, 1939.) **Bemerkungen über einige neuere, die Serumeiweißkörper betreffende Untersuchungen.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 135, 1939.)

Es ist nicht weiter verwunderlich, daß Doladilhe und Mazille (vgl. S. 101) die dem Serum zugesetzten Farbstoffe in den durch Elektrodialyse oder Säurezusatz ausgefällten Eiweißfraktionen wiederfinden. Alle, auch die reinsten Eiweißkörper reißen bei der Ausfällung alle gleichzeitig anwesenden Farbstoffe, auch die nichtkolloiden, mit. Boutaric benutzt diese Gelegenheit, um nicht nur die Technik, die Doladilhe und Mazille zur Herstellung der verschiedenen Eiweißfraktionen dient, sondern auch die vielen von Doladilhe, und zwar unzulänglich beschriebenen derartigen Fraktionen („Eiweiß A", „Eiweiß B", „Eiweiß C", „visköser Eiweißkörper", „Homoglobulin", „Kohlensäureglobulin" usw.) einer scharfen Kritik zu unterziehen. [Diese Kritik an den zahlreichen, in dieser Zeitschrift bisher ohne Kommentare referierten Veröffentlichungen von Doladilhe und seinen Mitarbeitern erscheint nur allzu berechtigt. Hinsichtlich der vielen serologischen Wirkstoffe (Hämolysine, Alexin, Syphilisreagin usw.) z. B., die nach Doladilhe alle an den „viskösen Eiweißkörper" gebunden sein sollen, gilt mit großer Wahrscheinlichkeit der gleiche Einwand, den Boutaric in bezug auf die Farbstoffbindung macht. Ref.] P. M.

Goldie, H., und G. Sandor, **Der Einfluß des Ketens auf das Hammelhämolysin des Pferdeserums.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 391, 1938.)

Die Azetylierung eines für Hammelblut hämolytischen Pferdeserums durch Keten führt erst dann zu einer fortschreitenden Verminderung des Hämolysins, wenn über 35 Proz. der Aminogruppen blockiert sind. Gleichzeitig erhält das Serum in fortschreitendem Maße Antialexineigenschaften. Als Antigen ist es auch nach Azetylierung von 80 Proz. der Aminogruppen noch wirksam. Da Blockierung von nur 35 Proz. der Aminogruppen schon ausreicht, um sein anaphylaktisches Vermögen zu vernichten und seine Thermoresistenz und seine Stabilität gegenüber der Dialyse zu erhöhen, darf man vermuten, daß die physikochemischen und anaphylaktischen Eigenschaften der Serumeiweißmoleküle von der Natur einer sehr oberflächlichen Schicht, seine antitoxischen Eigenschaften von einer tieferen Schicht ihrer Struktur bedingt sind, während der Antigencharakter an den Kern des Moleküls gebunden ist. P. M.

Hansen, A., **Diphtherieantitoxinadsorptionsversuche mittels Aluminiumhydroxyd.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 216, 1938.)

Im Gegensatz zum Diphtherietoxin läßt sich das Antitoxin durch Adsorption aus dem nativen Serum an Aluminiumhydroxyd nicht anreichern. Unterwirft man das Serum aber zunächst der Pepsinverdauung, so liefert die nachfolgende Adsorption Präparate, deren Antitoxingehalt pro Gramm Eiweiß 2,8 bis 4,8mal größer ist als der des Ausgangsmaterials. P. M.

Hertz, J., **Über die auf- und abbauenden Vorgänge in Knochen und Zahn von normalen und skorbutischen Wesen.** (Acta path. scand. [Kobenh.] **13**, 329, 1936.)

Übertragung der Synzytiumlehre des Knorpels und Knochens von F. C. C. Hansen (1899) und G. Häggquist (1929) auf Geschehnisse beim Skorbut. Was sonst Zelle heißt, ist hier Endoplasma. Darum lagert das Ektoplasma. Mehrere Knochenzellen können zu einer großen verschmelzen und bilden so die Osteoblasten, welche als die Folge, nicht als die Ursache des Knochenabbaues aufgefaßt werden. Zur Entzündung, die sonst die Neubildung begünstigt, kommt es bei Skorbut kaum. Die Zerbrechlichkeit des bei Skorbut neugebildeten Knochens ist nicht durch Kalkmangel bedingt, sondern durch Verminderung des Kollagengehaltes. [Auch dieses könnte auf das Fehlen der Entzündung zurückgeführt werden. Ref.] R. E. Lg.

Vollmar, H., **Wirkung von Röntgenstrahlen auf normale Zellen und auf Tumorzellen.** (Arch. exper. Zellforschg **22**, 407, 1939.)

Die aufeinander folgenden Schädigungen sind: 1. Abnahme der Beweglichkeit der Zellen. 2. Der die Zellen schleierartig umgebende Protoplasmasaum faltet sich und schrumpft. Die Zellausläufer werden spießig. Die Zelle selbst rundet sich ab. 3. Schon bei geringen Dosen kann die Zellwand zerstört werden, so daß es zum Austritt von Protoplasma kommt. — Bei Tumorzellen beginnen die Schädigungen schon bei kleineren Dosen.

Einige Zellen können auch bei den stärksten Bestrahlungen lebend bleiben. Entweder ist das statistisch zu deuten oder es handelt sich um einen besonders strahlenresistenten Zelltyp. R. E. Lg.

Stenhagen, E., **Elektrophorese von menschlichem Blutplasma. Elektrophoretische Eigenschaften des Fibrinogens.** (Biochemic. J. **32**, 714, 1938.)

Benutzung des Elektrophorese-Apparates von Tiselius (1937), bei welchem die Grenzen der wandernden Proteine mit Hilfe der Toepler-Schlieren festgestellt werden. α-, β- und γ-Globuline, welche Tiselius neben dem Albumin (I. P. = p_H 4,64) im Pferdeserum gefunden hatte, sind auch im menschlichen Serum vorhanden. Das Fibrinogen im Plasma wandert rascher als das γ-, dagegen langsamer als das β-Globulin. Sein I. P. liegt bei p_H 5,4 R. E. Lg.

Kylin, H., **Bemerkungen über die Fucosanblasen der Phaeophyceen.** (Kgl. Fysiogr. Sällsk. Lund Förh. **8**, Nr. 20, 1938.)

Ein p_H-Mosaik in einer Alge: Die Zellen der Haare schwach alkalisch, die kleinen Thalluszellen sauer. R. E. Lg.

Lasseur, Ph., A. Dupaix-Lasseur und M.-L. Berné, **Untersuchungen über Differenzierungen über drei Typen von B. aurantiacus tingitanus Remlinger und Bailly 1935 in ihrer verschiedenen Widerstandsfähigkeit gegen die oligodynamische Wirkung des Silbers.** (Trav. Lab. Microbiol., Nancy **11**, 27, 1938.)

Hier liegt eine Art „Pleochemismus" vor, die nicht in einer gleichzeitigen Gestaltänderung zum Ausdruck kommt. R. E. Lg.

Ries, E., **Versuche über die Bedeutung des Substanzmosaiks für die embryonale Gewebedifferenzierung bei Aszidien.** (Arch. exper. Zellforschg **23**, 95, 1939.)

Conclin hatte bei zentrifugierten Styela-Eiern nicht jene Parallelschichtung erhalten, die er nach den spezifischen Schweren der Einzelbestandteile erwartet hatte. Er vermutet in lebenden Eiern „eine interne Organisation, welche die freie Bewegung der Zellbestandteile nach ihrem spezifischen Gewicht verhindert".

Bei Aszidien findet sich dieses noch ausgeprägter. Eine solche Architektonik des Grundplasmas müßte von grundlegender Bedeutung für das Anlagemosaik sein. In welcher Beziehung steht die nach Art einer

Strömung sich äußernde Verlagerung der Plasmaeinschlüsse zu dieser inneren Struktur des Grundplasmas? „Nach Ansicht der besten Kenner des Mizellarbaus befindet sich die kolloidchemische Betrachtungsweise des Protoplasmas zur Zeit in einer Krise. Es mehren sich die Anzeichen, daß wir die Feinstruktur des Plasmas nicht ausschließlich als die eines Systems korpuskular disperser kolloider Teilchen begreifen können, sondern vielmehr als eine Art Gerüstwerk (vgl. Frey-Wyssling 1938).“ Ein retikular disperses System würde das Verhalten des Grundplasmas beim Zentrifugieren verständlich machen. [In der zweiten Auflage seiner „Kolloidchemie des Protoplasmas“ (Dresden 1938) hat W. W. Lepeschkin ebenfalls die Form („Organisation“) neben der Größe der Teilchen beachtet. Auch das Spumoidsystem von Bütschli verdient Beachtung. Es ist 1914 von L. Rhumber im „Protoplasma“ als physikalisches System weiter ausgebaut worden. Ref.] R. E. Lg.

Sibuya, H., **Studien über die Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloid-osmotischen Drucks unter verschiedenen Bedingungen. V.** (Tohoku J. exper. Med. **35**, 123, 1939.)

Nach Plasmaphärese wurde Kaninchen Gifte gegeben, welche die vegetativen Zentren im Hirn reizen. Chloralhydrat und Pikrotoxin verzögern die Wiederherstellung des Bluteiweißes weniger als Luminal, Prominal und Naphthylamin. Die Wiederherstellung des kolloidosmotischen Drucks läuft damit nicht parallel. Sie ist stark verzögert bei Chloralhydrat und Pikrotoxin, wenig bei den drei anderen. R. E. Lg.

Bagiński, S., **Die Histophysiologie des retikuloendothelialen Systems, II.** (Z. Zellforschg **28**, 392, 1938.)

Zunächst werden die Farbstoffe oder andere negative Kolloide von nur wenigen Zellen phagozytiert, die dann blockiert sind. Später kommt es durch Zellvermehrung zur Hyperfunktion. R. E. Lg.

Mitchell, J. S., **Der Ursprung der Erythem-Kurve und die pharmakologische Wirkung ultravioletter Strahlung.** (Proc. Roy. Soc., London, Ser. B **126**, 241, 1938.)

Das H-Kolloid, welches bei der Bestrahlung im Stratum mucosum entsteht, ist wahrscheinlich eine Proteose, entstanden durch photochemische Oxydation von Proteinen. Die Latenzzeit ist (wenigstens zum Teil) dadurch bedingt, daß der H-Körper erst zu den Kapillaren diffundieren muß. R. E. Lg.

Schmitt, F. O., **Optische Studien über die molekulare Organisation des lebenden Systems.** (J. appl. Physics **9**, 109, 1938.)

Besonders bei Untersuchungen über den Aufbau des Nervensystems hat die Röntgenmethode nicht die mit polarisiertem Licht ersetzen können. Die Ergebnisse beider ergänzen sich und zeigen geschichtete Systeme aus Proteinlagen, die von zwei Doppellagen von Lipoidmolekülen begrenzt sind. Schmitt hofft, solche im Anschluß an Langmuir synthetisch aufbauen zu können, um damit Aufschluß über die Funktion des Nerven zu erhalten. R. E. Lg.

Harrison, H. E., **Der Natriumgehalt von Knochen und anderem verkalktem Material.** (J. biol. Chemistry **120**, 457, 1937.)

Ein Teil des Na ist unauswaschbar und wie im Apatit an das Kalziumphosphat gebunden. R. E. Lg.

Yannet, H., und D. C. Darrow, **Die Wirkung des Wachstums auf die Verteilung von Wasser und Elektrolyten in Hirn, Leber und Muskel.** (J. biol. Chemistry **123**, 295, 1938.)

Zunahme (+) und Abnahme (—) in den Geweben mit dem Altern des Tiers:

	Hirn	Muskel	Leber
Wasser	—	0	—
Na	—	—	—
Cl	—	—	—
Lipoide	+		+
P	+	+	+
N	+	+	+
K		+	—

Bei gleichbleibendem Gesamt-Wassergehalt im Muskel steigt das intrazelluläre und fällt das extrazelluläre Wasser. R. E. Lg.

Becquerel, P., **Das latente Leben bei tiefen Temperaturen und die Lebenserhaltung im Weltraum.** (Act. VII. Congr. int. Froid. **2**, 301, 1937.)

Algen und Bakterien können noch lebend sein, nachdem sie $7^1/_2$ Stunden der Temperatur des flüssigen Heliums (— 270° C) und danach noch 20 Tage einer Temperatur von — 190° C ausgesetzt gewesen waren. [Bildete sich hierbei amorphes Eis innerhalb der Organismen, so muß man den Ausdruck „Dehydratation“, den Becquerell gebraucht, mit einiger Einschränkung anwenden. Ref.] R. E. Lg.

Policard, A., und J. Roche, **Die Bildung der Knochensubstanz. Versuch einer Vereinigung der histologischen und biochemischen Tatsachen.** (Ann. Physiol. Physicochim. biol. **13**, 645, 1937.)

Die Zusammenarbeit eines Histologen und eines Biochemikers, in der ein großer Teil des Schrifttums übersichtlich geordnet ist. Die Bindung des Ca an die Proteine des Bluts und dann an die organische Grundsubstanz des Knochens ist stark in Rechnung gesetzt. Zu wenig berücksichtigt sind wohl die örtlichen p_H-Verhältnisse. Sie hätten eine Deutung bringen können für die S. 673 behandelten unverkalkten Säume. R. E. Lg.

Loiseleur, J., **Über die Umwandlung eines Antigens in ein spezifisches Gegenantigen.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 173, 1938.) **Über das Ausflockungsvermögen der Gegenantigene.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 250, 1938.) **Über die Ungiftigkeit der Gegenantigene.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 359, 1938.) **Über das spezifische antitoxische Vermögen der Schlangengift-Gegenantigene.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 440, 1938.)

Da die Ladung der Eiweißkörper durch die Summe ihrer freien negativen und positiven Radikale bestimmt wird, ist es theoretisch möglich, sie durch Veränderung dieser Radikale umzukehren. Verf. setzt diese Möglichkeit in die Praxis um, indem er einerseits durch Elektrodialyse zwischen einer Kupferanode und einer Platinkathode die monovalenten Kationen der die negativen Karboxylgruppen umgebenden Doppelschicht durch das zweiwertige Kupfer ersetzt und anderseits die positiven Aminogruppen durch Schwefelkohlenstoff in negative Thiosulfokarbamidgruppen umwandelt. Die so hergestellten „Gegenantigene“, die sich durch Ammonsulfatfällung reinigen lassen, haben im wesentlichen die gleiche Struktur wie das Ausgangseiweiß, tragen aber entgegengesetzte Ladung. Bringt man die Lösung eines solchen Gegenantigens mit einer Lösung des ursprünglichen Eiweißkörpers

zusammen, so lagern sich die Moleküle der beiden Eiweißkörper paarweise aneinander, was in einer Erhöhung der Viskosität zum Ausdruck kommt und bei geeigneter Wahl des Mischungsverhältnisses zur Ausflockung führt. Diese Reaktion ist spezifisch: „Genovalbumin" und „Gegenkobragift" zeigen Viskositätsvermehrung und Ausflockung nur mit Ovalbumin bzw. Kobragift, nicht aber mit Kasein, Edestin oder Gelatine bzw. Otterngift. Die Gegenantigene der Schlangengifte und Bakterientoxine (Diphtherie- und Tetanustoxin) zeichnen sich durch völlige Ungiftigkeit aus und verhalten sich biologisch wie echte Antitoxine: sie neutralisieren das Antigen, aus dem sie hergestellt wurden, besitzen dabei aber ebenso wie die biologisch erzeugten Antitoxine nur eine relative Spezifizität. P. M.

Modern, F., und G. Ruff, **Physikochemisches Studium der proteolytischen Zersetzung des Diphtherie-Antiserums.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 851, 1938.)

Peptische Verdauung, nachfolgende Adsorption an Kalziumphosphat und schließlich Ultrafiltration gestattet die Konzentration der antitoxischen Einheiten pro Gramm Eiweiß eines Diphtherie-Antiserums aufs Doppelte oder Dreifache bis zu einem Grenzwert von 40000 Einheiten pro Gramm zu vermehren. Abbau durch Trypsin oder Papain liefert weniger gute Resultate. Durch die Adsorption an Kalziumphosphat wird der größte Teil der Euglobuline entfernt. P. M.

Benetato, G., R. Oprean und N. Munteanu, **Der Einfluß des Alters auf den kolloiden Zustand der Gewebseiweißkörper.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 777, 1938.)

Die (nach Deuticke bestimmte) Löslichkeit der Eiweißkörper des Muskels, der Niere und des Gehirns ist bei der neugeborenen Ratte kleiner als beim erwachsenen Tier und nimmt bei dessen Altern wieder ab. Die Schwankungen des Kolloidzustandes der Gewebseiweißkörper entsprechen also denen der funktionellen Entwicklung der Organe. Die Lebensgeschichte der Protoplasmakolloide ist kein rein physikalisches Phänomen und der Reifung eines anorganischen Kolloids nicht vergleichbar. P. M.

Benetato, G., N. Munteanu und R. Oprean, **Die Wirkung gewisser Hormone auf den Kolloidzustand der Gewebseiweißkörper.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 780, 1938.)

Einspritzungen von Nebennierenrindenhormon und in geringerem Maße auch von männlichem Geschlechtshormon erhöhen die Löslichkeit der Gewebseiweißkörper alter Ratten; Hypophysenvorderlappenextrakt hingegen hat in dieser Beziehung höchstens eine sehr schwache Wirkung. Da nach früheren Untersuchungen der Verff. die Löslichkeit der Gewebseiweißkörper ein Maß des Funktionszustandes der Organe darstellt, empfiehlt sich bei Störungen der Gewebsfunktion die Anwendung von Nebennierenrinden- und Geschlechtshormonpräparaten. P. M.

Carnot, P., R. Cachera und T. Melik-Ogandjanoff, **Die Wirkung der Leberdiathermie auf den Verweilkoeffizienten des Kongorots im Blutplasma.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 652, 1938.) **Die Wirkung der Leberdiathermie auf die Ausscheidung des Kongorots durch die Galle.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 441, 1939.)

Diathermie der Leber beschleunigt das Verschwinden in die Blutbahn eingespritzten Kongorots aus dem Plasma ganz erheblich. Anwendung von Diathermie auf einen anderen Abdominalbezirk oder Anwendung von Wärme oder Infrarotbestrahlung auf die Leber haben eine ähnliche Wirkung nur in wesentlich geringerem Maße. Die Kongorotausscheidung durch die Galle steigt aber während der Leberdiathermie nur ganz unwesentlich an. Deren Wirkung auf das Verschwinden des Kongorots aus der Blutbahn kann daher nur auf einer Steigerung der Farbstoffbindung durch das Retikuloendothel beruhen. P. M.

Lominski, J., und D. Krassnoff, **Spontanagglutination der Bakteriophagenkörperchen.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 1081, 1938.)

Im Eisschrank unter Luftabschluß aufbewahrte Bakteriophagenpräparate verlieren nach einigen Wochen einen erheblichen Teil ihrer lytischen Kraft. Ultrafiltrationsversuche mit Filtern abgestufter Porenweite ergeben, daß diese Erscheinung auf Agglutination der Bakteriophagen zurückgeht, die wahrscheinlich durch eine aus den Bakterien stammende Substanz bewirkt wird. P. M.

Goldie, H., **Untersuchungen über die „hämolytische" Wirkung der Kieselsäure.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 1090, 1938.)

Nach Kieselsäurezusatz zur physiologischen Kochsalzlösung werden Hammelblutkörperchen schon durch Dosen von Meerschweinchen- oder Kaninchenserum hämolysiert, die in reiner Kochsalzlösung unwirksam sind. Wenn die Kieselsäure derart dem Alexin gegenüber die Rolle eines Hämolysins spielt, so beruht das auf Adsorption der antialexischen Substanzen, die das Alexin begleiten, wodurch die Wirkung der Spuren natürlichen Hämolysins begünstigt wird. Mit völlig hämolysinfreien Seren gelingt der Versuch nicht; und ein Überschuß von Kieselsäure wirkt, wahrscheinlich durch Bildung anderer Adsorptionsverbindungen, ungünstig. P. M.

Doladilhe, M., **Extraktion des Hämolysins aus dem von einem hämolytischen Serum stammenden Plasmagel.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 1118, 1938.)

Dialyse gegen destilliertes Wasser verwandelt das Plasma eines hammel-hämolysinhaltigen Pferdebluts in ein irretraktiles Gel, aus dem sowohl das Alexin als das Hämolysin durch Wasser oder physiologische Kochsalzlösung ausgezogen werden können. (Im Widerspruch mit eigenen früheren Befunden des Verf. — Ref.) P. M.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Homès, G. A., **Oberflächenerscheinungen bei der Kaltverformung und der Rekristallisation von Metallen.** (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] **24**, 147, 1938.)

Die Konturen der alten Körner und Gleitlinien machen sich auch durch die beim Polieren entstandene Beilby-Schicht hindurch bemerkbar. — Die Rekristallisationszentren bestehen wahrscheinlich aus Kristallteilen, in denen das Gitter besonders stark verformt ist. R. E. Lg.

Vollmer, A.-Berlin, **Die Bestimmung der Dichte und der Auflagenstärke von korrosionsschützenden Überzügen.** (Chem. Fabrik **11**, 465, 1938.)

Besprechung der Untersuchungsart der Porenstruktur und der Dicke von Überzügen verschiedener Art auf Unterlagen von Fe, Cu und Leichtmetallen. Die Untersuchungsverfahren sind am Schluß übersichtlich tabelliert. Pr.

Bennek, H., **Das Kleben von Feinblechen.** (Stahl u. Eisen **58**, 734, 1938.)

Um das Zusammenkleben der weniger als 0,5 mm dicken Bleche beim Kistenglühen zu verhindern, wird ein vorheriges Eintauchen in 0,5proz. $Na_2Cr_2O_7$ empfohlen. R. E. Lg.

Lichtenberg, H., **Diffundiert Wasserstoff in statu nascendi durch Aluminium?** (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **17**, 595, 1938.)

Eine solche Diffusion ließ sich nicht nachweisen. R. E. Lg.

Finch, G. I., und E. J. Whitmore, **Die graphithaltige Schicht auf Oberflächen von Lagern.** (Engineering **146**, 91, 1938.)

Versuche an weichem Stahl, Cu, Pb usw. mittels der Elektronenbeugung zeigen, daß sich bei der mechanischen Beanspruchung dieser Lager eine oberflächliche amorphe Schicht ausbildet. In diese dringt kolloider Graphit aus dem ölhaltigen Schmiermittel ein. Das schafft Erhöhung der Schmierung, Widerstand gegen Temperatur und Korrosion. R. E. Lg.

Guljaew, S., **Flotation von Scheelitkonzentraten in der Tuim'schen Anreicherungsfabrik.** (Buntmetalle [russ.: Zwetnie Metally] Nr. 8, 37, 1938.)

Die auf Stühlen konzentrierten Scheeliterze enthalten außer Scheelit noch Magnetit, Chalkopyrit, Molybdenit, Simonit, Granat und Quarz. Durch Flotation kann man Scheelit anreichern. Flotationsreagenzien pro Tonne: Na_2SiO_3 400 g, Asidol 180 g, Na-Oleat 320 g. H.

Leclerc, E., **Die Korrosionsverzögerer und ihre allgemeine Theorie.** (Ind. chim. Belge (II) **10**, 43, 1939.)

Nach Besprechung der elektrolytischen Korrosionstheorie werden die anorganischen und organischen Verzögerer betrachtet. Die anorganischen Verzögerer wirken durch Erhöhung der Überspannung des Wasserstoffs. Ihre Wirkung ist stark selektiv. Antimonsalze verhalten sich z. B. ganz verschieden gegenüber Gußeisen, Schmiedeeisen oder Stahl; bei Cd, Zn, Cr können sie die Korrosion verstärken. Die Schutzwirkung hängt ab von der p_H und der Konzentration des Verzögerers. — Organische Verzögerer enthalten die Gruppen =C=O, =S= oder —N. Die Wirkung wird von der Konstitution und dem Molekulargewicht stark beeinflußt. — Nach V. R. Evans (Trans. electrochem. Soc. **69**, 213, 1936) kommt es bei der Verwendung von Verzögerern auf drei Größen an: a) die Geschwindigkeit des Angriffs, b) die in der Zeiteinheit angegriffene Oberfläche, c) die Intensität der Korrosion, also den Faktor a/b. Man unterscheidet dann folgende 4 Fälle: 1. Angriff unter Kontrolle der anodischen Bedingungen in Gegenwart eines anodischen Verzögerers, z. B. nicht rostender Stahl, Aluminium; 2. derselbe in Gegenwart eines kathodischen Verzögerers, z. B. Mg in Gegenwart von $MgSO_4$); 3. Angriff unter Kontrolle der kathodischen Bedingungen in Gegenwart eines kathodischen Verzögerers, z. B. Fe in Gegenwart von Säure; 4. derselbe in Gegenwart eines anodischen Verzögerers, z. B. Fe in Gegenwart von Silikaten. Je nach der Konzentration des Verzögerers kann die Korrosion verhindert oder begünstigt werden. — Im Fall von eisernen Wasserleitungsröhren wird bei weichem Wasser und Alkalizusatz der Fall 4 vorliegen. Bei harten Wässern ist das Gleichgewicht mit den Bikarbonaten der alkalischen Erden wesentlich; bei freier CO_2 ist der Angriff am niedrigsten. — Bei den Chromaten ist der Schutz abhängig von der p_H; Cl' kann den Effekt der anodischen Verzögerung behindern. — Bei Verzögerern sind also ganz allgemein die Bedingungen der Schutzwirkung von Fall zu Fall verschieden. Verzögerer können unter ungünstigen Umständen die Korrosion steigern. Pr.

Nitzsche, E., **Warum erscheint die eloxierte Oberfläche der Preßgußstücke aus Hydronalium sehr oft fleckig?** (Aluminium **1938**, Nr. 6.)

Die Struktur der Legierung macht sich auch in der Struktur des oberflächlich oxydierten Al bemerkbar: Die groben hellen Al-Kristalle sind mit durchsichtiger Eloxalschicht bedeckt, das dazwischenliegende dunkle dichte Eutektikum mit einer „milchglasähnlichen" Schicht. R. E. Lg.

Wever, F., M. Hempel und H. Möller, **Die Veränderungen des Kristallzustandes von Stahl bei Wechselbeanspruchung bis zum Dauerbruch.** (Stahl u. Eisen **59**, 29, 1939.)

Ein zuerst nur leichtes Unscharfwerden der Röntgendiagramme zeigt an, daß lange vor dem wirklichen Bruch dessen Vorstadien im Innern der Kristallkörner zu suchen sind. Die Gitterstörungen nehmen langsam zu. Das endliche Grobe verläuft dagegen sehr racsh. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Eder, Th., **Zur Praxis der Kaolinbeurteilung.** (Wbl. Papierfabrikat. **69**, 879, 1938.)

Gröbere Anteile werden mit Sieben verschiedener Weite entfernt. Was von einer 5proz. Aufschwemmung in Wasser nach 2 Stunden oberhalb 10 cm Höhe noch in Schwebe ist, wird als kolloider Anteil angesprochen. Bei der Bestimmung der Peptisationszahl wird das gleiche Verfahren angewandt, wobei statt des Wassers eine Mischung von einem Teil Wasserglas (40° Be') mit 9 Teilen Wasser angewandt wurde. Kaoline mit 20 Proz. Peptisation sind mager, mit 40 Proz. fett. Keramische Spezialkaoline haben 70 Proz. R. E. Lg.

f) Gerberei.

Jordan Lloyd, D., **Die Untersuchung verschiedener Lederarten mit Röntgenstrahlen.** (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **22**, 558, 1938.)

Der teilweise Gitteraufbau des Kollagens, der sich im Röntgendiagramm zeigt, wird durch Sämisch-Gerbung und solche durch Formaldehyd oder synthetische Gerbstoffe kaum geändert. Durch pflanzliche und durch Chromgerbung wird das Gitter erheblich gestört. R. E. Lg.

Chater, W. J., **Automatisch aufgezeichnete Schrumpfungskurven von Formaldehyd-Leder und von einigen Gelen, die mit Formaldehyd, Chromalaun und Tanigan behandelt waren.** (J. int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 1, 1939.)

Die von A. Ewald gefundene Schrumpfung des mit Formaldehyd gegerbten Kollagens auf $^1/_3$ in heißem Wasser und seine Wiederausdehnung auf $^2/_3$ beim Einlegen in kaltes Wasser wird hier automatisch registriert. Beim langsamen Erwärmen des Wassers tritt bei einem mit Formaldehyd gegerbten Leder zuerst eine kleine Dehnung ein. Bei 76° erfolgt eine plötzliche sehr starke Schrumpfung, die in kochendem Wasser ihren Höhepunkt erreicht. Diese Schrumpfung geht teilweise zurück, wenn man das Wasser abkühlt.

Bei einer Gelatinefolie, die einige Tage mit 4proz. Formaldehyd gegerbt ist, beginnt die Schrumpfung bei 55°. Der Rückgang der Schrumpfung ist weniger

regelmäßig wie beim Leder. Auch bei einer chromgegerbten Gelatine zeigt sich dieses. R. E. Lg.

Highberger, J. H., und H. J. Kersten, **Röntgenspektrographische Studien an Gerbprozessen. I, II.** (J. Amer. Leather Chem. Assoc. **33**, 16 und 289, 1938.)

Im Anschluß an die 1935 von D. Jordan Lloyd begonnene Untersuchung ergibt sich, daß auch Chinon-Gerbung eine Störung der Gitterstruktur herbeiführt. Mit steigendem Gehalt an Chinon, Chrom oder an Tannin steigt diese Störung. R. E. Lg.

Highberger, J. H., und Cl. E. Retzsch, **Ein Verfahren zur Bestimmung von Formaldehyd in formaldehydgegerbtem Leder.** (J. Amer. Leather Chem. Assoc. **33**, 341, 1938.)

Befreiung des CH_2O aus dem Kollagenkomplex mit verdünnter Mineralsäure. Dann Verfahren von M. Ripper (Mh. Chem. **22**, 1079, 1900): Rücktitration (mit Jod) der Bisulfitmenge, die durch CH_2O nicht gebunden wurde. Das Verfahren ist nur anwendbar bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cr, Al, Syntan, nicht aber bei vegetabilisch gegerbtem Leder. R. E. Lg.

Highberger, J. H., und C. E. Retzsch, **Die Vereinigung des Kollagens mit Formaldehyd.** (J. Amer. Leather Chemists Ass. **34**, 131, 1939.)

Bei 1 Proz. Formaldehyd und weniger tritt nur eine Reaktion mit den freien Amino- und Guanidingruppen ein. Diese binden je 1 Molekül Formaldehyd. Bei 1 Proz. und p_H 8 reagieren nur die Aminogruppen des Lysins. Oberhalb p_H 8 beginnen die Guanidingruppen des Arginins an der Reaktion teilzunehmen.

Die alkalische Reaktion begünstigt dadurch die Gerbung, daß sie die Ionisation der basischen Gruppen zurückdrängt. Denn nur die nicht dissoziierten basischen Gruppen reagieren.

Oberhalb 1 Proz. wird mehr Formaldehyd gebunden. Vielleicht werden jetzt auch die Iminogruppen erfaßt. Oder die erst genannten Gruppen reagieren mit polymerisierten Formaldehyd-Molekülen. R. E. Lg.

Rath, H., und A. Essig, **Die Funktion des Formaldehyds in der Lanitalfaser.** (Klepzigs Textil-Z. **1938**, 463.)

Trotman hatte (1928) gezeigt, daß mit Formaldehyd behandelte natürliche Wolle nach einstündigem Verkochen mit Wasser den ganzen Formaldehyd abgibt. Noch leichter wird er von der Lanitalfaser abgegeben. Trotzdem ist die Formalinbehandlung günstig, weil die Hydrolysierbarkeit in wässerigen Flotten herabgesetzt ist. Bei Übertreibung des Formaldehydgehaltes entsteht ein zu spröder Griff. R. E. Lg.

Stather, F., und H. Herfeld, **Über den Einfluß der Gerbart auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften pflanzlich gegerbten Unterleders.** (Collegium **1938**, 321.)

Das nach dem alten Verfahren mit schwachen Gerblösungen in der Grube und anderseits das mit stärkeren Lösungen beschleunigt gegerbte Leder brauchen sich nicht im spez. Gewicht, in der Reißfestigkeit und Dehnbarkeit zu unterscheiden. Dagegen zeigen sich erhebliche Unterschiede im Wasseraufnahmevermögen, der Wasser- und Luftdurchlässigkeit und zuweilen auch im Abnutzungswiderstand. R. E. Lg.

Stather, F., und H. Herfeld, **Unterschiede zwischen altgrubengegerbten und beschleunigt extraktgegerbten Unterledern hinsichtlich physikalischer Eigenschaften, insbesondere Porösitätseigenschaften.** (Collegium **1938**, 656.)

Die in der Schuhmacherei übliche Dampfbehandlung der Sohlen sowie deren Tragen kann zu einer Auslaugung der löslichen Stoffe aus diesen Ledern führen. Das könnte vielleicht die Porösitätsverhältnisse beeinflussen. Es zeigt sich jedoch, daß auch nach dem Auswaschen des Löslichen die größere Wasserdurchlässigkeit bei den beschleunigt gegerbten Ledern erhalten bleibt. Auch bei den gefüllten Ledern erhält sich der Unterschied. R. E. Lg.

Cameron, D. H., und G. D. Mc Laughlin, **Die Adsorptionstheorie der Chromgerbung.** (J. physic. Chem. **41**, 961, 1937.)

Annahme, daß zuerst das basische Chromsulfat von der Haut adsorbiert wird. Indem das Kollagen Säure entzieht, scheidet sich Chromhydroxyd am Kollagenmolekül ab. R. E. Lg.

Stather, F., und R. Lauffmann, **Über den Einfluß der Extraktionsart pflanzlicher Gerbmaterialien auf die Eigenschaften der erhaltenen Extraktlösungen.** (Collegium **1938**, 164.)

Rindengerbstoffe (besonders der von Fichten) haben geringere Gerbwirkungen, wenn sie heiß extrahiert wurden. Bei Holzgerbstoffen zeigt sich dieser nachteilige Einfluß der Wärme nicht. Bei Quebracho bringt die Wärme sogar eine Verbesserung. R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Katz, J. R. †, M. C. Desai und J. Seiberlich, **Der Viskositätswechsel von Stärkekleistern, ausgedrückt durch den Wechsel in der mikroskopischen Struktur der Stärkekörnchen des Kleisters.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 1258, 1938.)

Verff. untersuchen den Bau und das Verhalten von 1proz. Kleistern von Kartoffel- und Kornstärke und behaupten, daß man Stärkelösungen nicht als kolloide Lösungen oder Gele auffassen kann. Bei der 1proz. Paste wurde gefunden, daß sich zwischen den einzelnen Stärkeaggregaten noch freie Wasserteilchen befinden, die bei größerer Konzentration verschwinden. Eine Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration konnte nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse werden diskutiert. W. G. Benkendorff.

Anonym, **Verwendung von Melasse als Straßenbaumittel.** (Engineering **146**, 321, 1938.)

Abfallmelasse hat sich in Indien in Verbindung mit Asphalt und Steinkohlenteer, ferner mit H_2SO_4 bewährt zur Herstellung eines wasserundurchlässigen Straßenbelags. Die Kohlehydrate verbinden sich mit den phenolhaltigen Stoffen zu harzähnlichen Verbindungen. R. E. Lg.

Sarin, J. L., und M. H. Qureshi, **Stärke aus Gram.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1318, 1938.)

Die Stärke aus der Pflanze Gram (*Cicer arietinum*) ist für Textilappreturen gut geeignet. Pr.

Beek, J., **Vereinigung von Salzsäure und von Natriumhydroxyd mit Haut-, Sehnen- und Knochenkollagen.** (J. Res. Nat. Bur. Stand. **21**, 117, 1938.)

Vorarbeit für eine Untersuchung über das Wesen der Chinongerbung.

Die drei Kollagene erwiesen sich als chemisch gleich. Die HCl-Bindung ist die gleiche. Zwar bindet Knochenkollagen etwas weniger NaOH. Das ist aber nur dadurch bedingt, daß es bei seiner Herstellung Amino-N verloren hat. R. E. Lg.

Mosimann, H., **Über die Herstellung und Eigenschaften von Gelatinefraktionen.** (Kunstdünger u. Leim **35**, 299, 1938.)

Fraktionierte Fällung von 2,5proz. Gelatinelösung, die 75 Stunden auf 90 bis 95° erhitzt worden war, mit Alkohol. Die 7. Fraktion mit den kleinsten Teilchen liefert Filme von der geringsten Elastizität und besitzt das größte Säurebindungsvermögen. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Henk, H.-J., **Die Einwirkung des Lichtes auf Zellulosefasern.** (Melliand Textilber. **19**, 730, 1938.)

Bei genau bemessener kurzer Ultraviolettbestrahlung erfolgt Polymerisation, die sich in einem Rückgang der Kupferzahl und des Kaliindex äußert. Die Festigkeit nimmt bei 0,8 Sekunden Bestrahlung mit einer Hg-Lampe von 110 Volt und einem Abstand von 15 cm um 21 Proz. zu. Die Löslichkeit in den Zelluloselösemitteln geht stark zurück. Deshalb wird die Veresterung nach kurzer Bestrahlung erschwert.

Bei längerer Bestrahlung treten zwei Arten von Oxyzellulosen auf. Zuerst entsteht alkaliunlösliche Oxyzellulose unter Abspaltung von CO_2, so daß sich keine reduzierenden Aldehydgruppen bilden können. Auch die gleichzeitige Oxydation des H der Zellulose zu Wasser trägt zu der anfänglichen Gewichtsabnahme bei. Bei längerer Bestrahlung bilden sich die reduzierenden Gruppen der alkalilöslichen Oxyzellulose.

Der Grad dieser Lichtwirkungen ist sehr abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Faser. Glänzende Fasern sind weniger lichtempfindlich, weil sie weniger absorbieren. Ägyptische Baumwollfaser besitzt deshalb eine höhere Lichtechtheit, glänzende Kunstseide eine höhere als mattierte.

Die katalytische Wirksamkeit der bestrahlten Oxyde und Peroxyde der Schwermetalle steigt, und damit die Oxyzellulosebildung. [Das ist auch zur Deutung biologischer Lichtwirkungen wichtig. Ref.] — Trotz hoher eigener Lichtechtheit können gewisse Küpenfarben den Abbau der Zellulose fördern. Es werden sich sehr aktive und unbeständige Molekülverbindungen mit den ersten Oxydationsprodukten der Zellulose bilden. Indanthrenrot, aber auch Uransalze wirken so.

Andere Farbstoffe bilden Photolyseprodukte, welche die Faser angreifen. Besonders stark wirken basische Farbstoffe, weil auch das Beizmittel (z. B. Tannin) zerstört wird. Die tanninreiche Jutefaser verliert durch Bestrahlung sehr an Festigkeit. Einige Schwefelfarbstoffe wirken schädlich durch Abspaltung freier Schwefelsäure. R. E. Lg.

Powney, J., und C. C. Addison, **Die Adsorption von Alkali durch Wolle.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 1439, 1938.)

Das Adsorptionsvermögen und die chemische Reaktion mit Alkalien macht manche Schwierigkeiten beim Reinigen der Wolle. Speakman (1934) und Mc Mahon (1937) haben auf die hydrolytische Abspaltung von Disulfidgruppen aufmerksam gemacht, die unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und besonders im Sonnenlicht eintreten können.

Da die feinere Merinowolle mit ihrer größeren Oberfläche mehr NaOH festhält als die gröbere Lincoln-Wolle, wird vermutet, daß es sich wirklich um eine Adsorption und nicht um eine durchgreifende chemische Reaktion handelt. R. E. Lg.

Sponsel, K., **Über einige nichtthermoplastische Schlichte- und Appreturmittel aus Zellulose.** (Melliand Textilber. **19**, 738, 1938.)

Einzelne wasserlösliche Zelluloseäther, wie Tylose TWA, besitzen neben gutem Emulgier- und Dispersionsvermögen noch eine gewisse Substantivität, die sich besonders in der Beständigkeit und Ausgiebigkeit mit substantiven Farbstoffen vorteilhaft auswirken. Mischung ist nicht nur mit Stärken und Fettstoffen möglich, sondern auch mit den neuartigen Kunststoffen wie Akrylsäureestern und Polyvinyläthern. R. E. Lg.

Seidenschnur, F., **Zur Frage der wirtschaftlichen Verwertung des Kohlenholzes.** (Braunkohle **37**, 741, 1938.)

In den 185 Millionen t Braunkohle, die in Deutschland im Jahr gefördert werden, sind 7 Millionen t fossiles Holz enthalten. Das Bestreben von Beyschlag, Zellstoff daraus zu gewinnen, ist über Laboratoriumsversuche noch nicht hinausgekommen. — Es zeigt sich, daß unter Verwendung von Steinkohlenteerpech aus diesem fossilen Holz gute Briketts hergestellt werden können. In gleicher Weise läßt sich aus dem Lignin der Holzverzuckerung ein Holzkoksbrikett herstellen. R. E. Lg.

Hodgins, T. S., und A. G. Hovey, **Harnstoff-Formaldehyd-Mischungssätze für die Bildung von Filmen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1021, 1938.)

Alkydharze zeichnen sich aus durch helle Farbe, Billigkeit und die Eigenschaft, durch Erwärmung hart zu werden. Für Überzugsfilme hat das Material gewisse Fehler: geringe Löslichkeit in den üblichen billigen Lösungsmitteln, geringe Stabilität und schlechte Verträglichkeit mit anderen Harzen und trocknenden Ölen. Diese Schwierigkeiten können sich durch das hier beschriebene Kondensationsprodukt A umgehen lassen. Dieses besteht aus einer Mischung von 60 Tl. Harnstoff, 321 Tl. Formaldehyd 37,4proz., 60 Tl. Glyzerol-phthalat-Zwischenprodukt und 222 Tl. Butylalkohol, die 2 Std. am Rückflußkühler gekocht und im Vakuum wasserfrei eingedampft wird. Man stellt dann mit einem geeigneten Lösungsmittel (n-Butylalkohol) auf einen Gehalt von 50—60 Proz. an nichtflüchtigen Bestandteilen ein. Zunehmende Anteile eines solchen Harzes in Alkydharzen verbessern deren Eigenschaften. Härte und Farbe sind besser, eine Verdünnung mit üblichen billigen Lacklösungsmitteln ist gut möglich, viel geringere Pigmentzusätze genügen für die Färbung, metallhaltige Sikkative erübrigen sich. Pr.

Anonym, **Wie Plexite erzeugt und geprüft wird.** (Glass Ind. **19**, 83, 1938.)

Beschreibung der Herstellung und Prüfung von Plexiglas aus Plexigum (polymerisierter Polyakrylsäure) in der American Window Glass Co. — Das Plexigum wird in Dichloräthylen gelöst, zur Entfernung der vorhandenen Luft unter Vakuum erwärmt, auf Zimmertemperatur gekühlt und dann in den Gießraum gebracht. Hier gießt man die Lösung auf die zugeschnittenen Automobilfenster. In einem weiteren Arbeitsgang wird das Lösungsmittel entfernt und endlich die obere Glasfensterlage mit Hilfe eines Kleböls aufgebracht. Die letzte Abkühlung erfolgt unter Druck. Das fertige Sicherheitsglas läßt sich bequem schneiden und polieren. Durch verschiedene Tests werden vor allem die verschiedenen Form en der Bruchfestigkeit geprüft. Pr.

Morgan, Sir Gilbert, N. J. L. Megson und K. W. Pepper, **Farblose Ketonharze.** (Chemistry and Industry **57**, 885, 1938.)

Beschreibung der Herstellung solcher Ketonharze und ihrer Eigenschaften. Methyl-isopropenyl-Keton läßt sich polymerisieren zu einer harten, farblosen, durchsichtigen Substanz von glänzender Oberflächenbeschaffenheit. Es läßt sich wie optisches Glas bearbeiten. In Pulverform läßt es sich pressen. Es kann auch als Kleb- und Imprägnierungsmittel Verwendung finden, wenn es in einem Lösungsmittel gelöst ist. Pr.

— gs —, **Pentachlorphenol als Holzschutzmittel.** (Chemiker-Ztg. **62**, 593, 1938; nach Chem. Trade J. **1938**, Nr. 2665, 507.)

Pentachlorphenol läßt sich ausgezeichnet als Holzkonservierungsmittel verwenden. Es hat ein starkes Eindringungsvermögen auch entgegengesetzt der Faserrichtung des Holzes. Auch der Zusatz zu Leim u. dgl. ist möglich. Pr.

Justin-Mueller, **Untersuchungen über die Theorie der Verfilzung der Wolle.** (Rev. gén. Matières colorantes **42**, 378, 1938.)

Beim richtigen Grad der Verwalkung tritt eine Vorstufe der Hydrolyse ein, die ein oberflächliches Proteingel schafft. Wirkliche Hydrolyse bringt Faserschädigung. R. E. Lg.

Tongren, J. C., **Reflexionsverfahren zur Untersuchung der Verfärbung von künstlich gealtertem Papier.** (Paper Trade J. **107**, 34, 1938.)

Bestätigung der bekannten Tatsache, daß der Rückgang des Weißgehaltes von Papier, das 48 Stunden bei 110° gehalten wurde, in der Hauptsache auf die Harzleimung zurückzuführen ist. Wenn auch ungeleimte Papiere vergilben, so ist das auf einen Gehalt des Zellstoffes an Harz, auf Lignin und auf abgebaute Zellulose zurückzuführen. R. E. Lg.

Cornely, B., **Die Zweiseitigkeit farbiger Papiere.** (Zellstoff u. Papier **1938**, Heft 4.)

Bei einem Fasergemisch kann bei der Blattbildung Entmischung eintreten. So wird die Siebseite holzschliffreicher. Die Füllstoffe liegen vorzugsweise auf der Oberseite. Da Faserarten und Füllstoffe die Farbstoffe verschieden stark annehmen, können hierdurch Farbunterschiede der beiden Seiten auftreten. Durch Mischung von einem basischen und einem sauren Farbstoff, die entsprechende Affinitäten zu Faser und Füllstoff haben, kann man diesen Fehler ausgleichen.

Eine andere Art der Zweiseitigkeit tritt erst auf den Trockenzylindern ein. Voraussetzung ist, daß die Bindung des Farbstoffs keine vollständige ist. Dann wandert er unter dem Einfluß des Temperaturgefälles zu der Rückseite und kristallisiert dort aus. R. E. Lg.

Anonym, **Die Veränderung der Wolle durch Licht.** (Dtsch. Färber-Ztg. **74**, 523, 1938.)

Die teilweise Hydrolyse der Zystingruppe (mit Abspaltung von H_2S) führt zu erhöhter Quellung, stärkerer Adsorption kolloider Farbstoffe, geringerer Adsorption molekular gelöster Farbstoffe. Bei Chromfarbstoffen wirkt das veränderte Reduktionsvermögen störend, was durch Vorbehandlung mit 3proz. Chromazetat vermieden werden kann. R. E. Lg.

Brother, G. H., und L. L. Mc Kinney, **Plastische Massen aus Eiweiß von Sojabohnenprodukten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1236, 1938.)

Härtet man Proteine, am besten dicht am isoelektrischen Punkt, mit Formaldehyd, so erhält man thermoplastische Stoffe mit geringer Wasseraufnahmefähigkeit. Technisches Sojabohnenprotein ist das geeignetste Eiweißmaterial. Danach folgt saures Kasein. Zein reagiert nicht mit Aldehyden. Pr.

Hubert, E. E., **Die konservierende Behandlung von Sägemühlenerzeugnissen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1241, 1938.)

43 Stoffe wurden auf ihre Eignung untersucht. Die vier bestgeeigneten Schutzmittel sind: Pentachlorphenol, o-Phenyl-Phenol, 2-Chlor-o-Phenyl-Phenol, Tetrachlorphenol. Pr.

Hess, K., **Über neue Ergebnisse im Aufbau der pflanzlichen Zellwand.** (Papierfabrikant **37**, Techn.-wiss. T. 25, 1939.)

W. Wergin hat nach Behandlung eines Baumwollhaares in Kupferamminlösung eigenartige Quellungen der verschiedenen Baustoffe beobachtet, außerdem 0,2 μ große Teilchen, die durch Ultraviolettmikroskopie darstellbar waren. Dieser Befund, der in seinem Institut gemacht wurde, gibt K. Hess Anlaß, nochmals auf Schwierigkeiten aufmerksam zu machen, welche der Hauptvalenzkettentheorie erwachsen, wenn man mit den morphologischen Studien weiter vordringt.

Berechnungen aus der Viskosität ergeben 4- bis 5mal größere Werte als die im Mikroskop beobachteten. Die Endgruppenbestimmung führt zu einer noch größeren Diskrepanz. Das Kettenmodell der Zellulose — wenn es überhaupt gilt — muß in wesentlichen Punkten abgeändert werden. R. E. Lg.

Jayme, C., K. Storch, E. Kerler und G. Schwab, **Darstellung und Festigkeit faseriger Holozellulosen (Skelettsubstanzen).** (Papierfabrikant Techn.-wiss. T. **37**, 57, 1939.)

Mit dem Lignin werden bei der Zellstoffherstellung größere Mengen wertvoller Lignin- und Zellulosebegleitstoffe entfernt. Ein Verfahren von E. Schmidt (Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2345, 1937) vermeidet das. Chlordioxyd besitzt in Gegenwart von Pyridin ein spezifisches Angriffsvermögen für Lignin. Dieses Verfahren wird hier für Buchen- und Fichtenholz weiter ausgebaut. R. E. Lg.

Jayme, G., und H. Pfretsch, **Über die Kennzeichnung von Zellstoffen.** (Papierfabrikant, Techn.-wiss. T. **37**, 109, 1939.)

Nach Auszählung der Faserlängen eines Zellstoffs unter dem Mikroskop eine Durchschnittslänge anzugeben, hat sehr viel weniger Bedeutung für die Technik als ein Kurvenzeichen der Faserlängenverteilung.

Zwei Mikroaufnahmen von veredelten (d. h. α-reich gemachten) Nadelholzzellstoffen sind kolloidchemisch wertvoll. Die Fasern des ersten sind scharf begrenzt. Das deutet auf Heißveredlung mit einer kaum quellend wirkenden niedrig konzentrierten Alkalilösung hin. Der andere ist kaltveredelt, d. h. mit einer stark quellenden höherkonzentrierten Alkalilösung. Auch die mikroskopische Anfärbung beider Zellstoffe ist sehr verschieden. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Niederl, J. B., **Di-isobutyl-phenol. Synthese. Struktur. Eigenschaften. Derivate.** (Ind. Engng. Chem. Ind. Ed. **30**, 1269, 1938.)

Genaue Angaben über dieses neue amerikanische technische Produkt. Pr.

Merz, O., **Fortschritte auf dem Gebiete der ölsparenden und ölfreien Anstrichmittel.** (Chem. Fabrik **11**, 568, 1938.)

Übersicht über ölsparende Anstrichmittel (Sparfirnisse, EL-Firnis, Oiticica-Öl und Synourin, veredelte Trane, Tallöl, Alkydharze für Außenanstriche, Rostschutz- und Wehrmachtfarben, Nitrozellulose-Alkydharz-Kombinationslackierung) und ölfreie Anstrichmittel (Chlorkautschuklacke, ölfreie Farbenlacke, Nitrozelluloselacke, fettsäurefreie Kunstharzlacke, Benzylzelluloselacke). Pr.

Mair, B. J., C. B. Willingham und A. J. Streiff, **Extraktanteil der Schmierölfraktion eines „Mid-Continent"-Erdöls. Hydrierung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1256, 1938.)

Der Extraktanteil der Schmierölfraktion wird bezüglich seiner verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften verglichen mit vollständig hydrierten Produkten derselben Fraktionen, mit hochmolekularen synthetischen Kohlenwasserstoffen und mit früher aus demselben Produkt dargestellten Fraktionen eines wasserklaren Öles. Außer den verschiedenen optischen und viskosimetrischen Tests werden die Gehalte an S, O und N ermittelt. Nach Entfernung von Wachsen und Asphalten wird eine genaue chemisch-konstitutionelle Analyse der Fraktionen durchgeführt. Pr.

Monson, L. T., **Viskosität von Erdölemulsionen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1287, 1938.)

Es wird für zahlreiche Wasser-in-Öl-Emulsionen das Verhältnis der Zähigkeit der Emulsion zu derjenigen des Öles selbst bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Angaben über Herstellung und Prüfung der Emulsionen.

Das Viskositätsverhältnis Emulsion:Öl gibt gewisse Anhaltspunkte für die Beurteilung der Stabilität der Emulsion. Pr.

Goepp jr., R. M., und K. R. Brown, **Harze aus Mannit und Sorbit.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1222, 1938.)

Estergummis und Alkydharze lassen sich unter definierten Bedingungen aus den beiden Alkoholen mit 6 C-Atomen bei 285—300° C herstellen. Die Eigenschaften liegen etwa in der Mitte zwischen denen der Glyzerin-Estergummis und gewisser abgeänderter Phenolharztypen. Pr.

Marcelin, A., **Beobachtungen über die Viskositätserhöhung eines Mineralöls beim Stehen.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **207**, 777, 1938.)

Nach dem Altern rollt eine Kugel auf dem Boden beim Schrägstellen langsamer und zickzackförmig. Annahme, daß sich Moleküle zu Fäden bis zu 2 mm aneinanderlegen. Vergleich mit den flüssigen Kristallen. R. E. Lg.

Kadmer, E. O., **Über die künstliche Alterung von Kohlenwasserstoffölen.** (Chemiker-Ztg. **62**, 611, 1938.)

Die verschiedenen Standardtests zur Prüfung der künstlichen Alterung von Ölen werden besprochen. Die sog. „Indiana-Methode" von Barnard, Rogers, Shoemaker und Wilkin (SAE Journal **1934**, 167, 181) wird zur Untersuchung von frischen, regenerierten und synthetischen Kohlenwasserstoffen sehr verschiedener Viskosität herangezogen. Es werden festgestellt: die absoluten und die relativen Änderungen der Zähigkeit, die Zunahme der Versäuerung und Verseifbarkeit und die Bildung von Asphalt und Ölkohle. — Ein synthetisches Öl zeigt auch bei 40 stg. Sauerstoffbehandlung keine Asphaltbildung. — Künstlicher Zusatz von Ruß oder Graphit verschiebt die Ergebnisse des Testes nicht. Pr.

Haken, H.-L., **Erfahrungen bei der Untersuchung gebrauchter Motorenöle.** (Chemiker-Ztg. **62**, 869, 1938.)

Die Verdünnung gebrauchten Öles mit Betriebsstoff findet man aus dem Ergebnis der Destillation nach den ASTM-Vorschriften oder aus der Bestimmung des Flammpunktes. Der Wassergehalt wird nach der Xylol-Methode ermittelt. Haben sich Emulsionen gebildet, die jeglichen Schmierwertes entbehren, so filtriert man durch Rundfilter auf Glas-Büchner-Trichtern. Eisenflitter lassen sich mit einem Magneten aus dem getrockneten Rückstand herausholen. Für genaue Analysen von Altölen ist es gut, nach Abdampfen des Wassers durch ein sog. Schott'sches Bakterienfilter, z. B. 17 G 5 auf 3 (grob), zu filtrieren, wodurch Ruß und Asphalt vollkommen zurückgehalten werden. Wenn nötig verdünnt man vorher das Öl mit Normalbenzin, damit es das Filter passiert. Man kann auch das Öl mit Kieselgur als Filterhilfsstoff versetzen und durch eine Kieselgurschicht filtrieren, die man auf ein Papierfilter aufbringt; dadurch können aber Adsorptionsverluste auftreten, die das Untersuchungsergebnis fälschen. Die Asphaltbestimmung im Altöl hat keinen Sinn. Die Viskosität wird im Engler-Viskosimeter bestimmt, falls sich das Kapillarviskosimeter verstopft. Die Verseifungszahl ist von geringer Bedeutung. Pr.

Hulse, S. H., und H. L. Thwaites, **Die Bestimmung des Sedimentgehaltes von Heizöl.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 678, 1938.)

Ein gläserner Heißwassertrichter mit eingeschliffener Porzellan-Lochplatte und Asbestauflage dient zur Filtration des Heizöls. Man spült zur Gewichtskonstanz. Das Verfahren ist demjenigen mit Benzinextraktion überlegen. Pr.

Rivkin, J., und W. H. Sheehan, **Mit Phenol abgeänderte Indol-Kumaron-Harze.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1228, 1938.)

Durch Einlagerung von Phenol lassen sich die Eigenschaften der Harze und Öle abwandeln, die durch die Polymerisation ungesättigter Körper vom Indol-Typus entstehen. Maßgeblich für solche Reaktionen ist ein neuer Katalysator, der aus aktiviertem Ton („clay") besteht. Die neuen Harze sind in Alkohol unlöslich. Sie lassen sich mit anderen Lacken usw., z. B. mit Nitrozelluloselacken, besser mischen als die ohne Phenolzusatz angesetzten Harze des gleichen Typs. Pr.

Bennister, H. L., und A. King, **Emulsionen in der Industrie. III. Leder und Textilien.** (Chem. and Ind. **58**, 7, 1939.)

Seifen, sulfonierte Öle und Eigelb dienen als Emulsionsbildner beim Fetten von Chromleder. Die verschiedenen neuen Emulsionsbildner für textilchemische Zwecke werden eingehend behandelt, wobei der Oxydationsschutz von Wolle, die Entglänzung von Kunstseide und die Imprägnierung der Textilien mit wasserabstoßenden Mitteln besonders hervorzuheben sind. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie.

Mazé, P., und P.-J. Mazé jr., **Die Labgerinnung der Milch.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 122, 1939.)

In der Käseindustrie spricht man von „sauren" und „alkalischen" Milchsorten, obwohl die Reak-

tionsbestimmung keine derartigen Unterschiede aufdeckt. In der Tat ist aber die Labgerinnung der „alkalischen" Milch viel langsamer als die der „sauren" Sorten. Die Reaktionsbestimmung gibt jedoch nur die Resultante vieler Faktoren an, die, wie z. B. das Mischungsverhältnis der Alkali- und Erdalkalisalze, von Bedeutung für die Gerinnungsgeschwindigkeit sind. Die Milchgerinnung ist der Blutgerinnung nicht vergleichbar. Das Kasein ist keine chemische Einheit, sondern besteht aus einer dem Fibrinogen vergleichbaren gerinnenden, einer ungerinnbaren, in Lösung bleibenden und schließlich einer dritten, bei der Gerinnung mitgerissenen Komponente. P. M.

Mazé, P., und P.-J. Mazé jr., **Die lösende Wirkung des Labs auf den Käsereiquark.** (C. R. Soc. Biol. **130**, 124, 1939.)

Unterdrückt man durch Einwirkung von Milchsäureerzeugerbakteriophagen die Säuerung des Quarks, so bleibt dessen Peptisierung aus und die Käsereifung geht nicht auf dem gewöhnlichen Wege, sondern auf dem Wege der Alkalinisierung durch eine oberflächliche Saprophytenschicht vor sich. Da der Bakteriophage die Struktur des Kaseins unverändert läßt und die Milchsäurebakterien an dessen Peptisierung nicht unmittelbar beteiligt sind, darf man annehmen, daß die Säuerung des Milieus eine für die Wirkung des im Lab enthaltenen kaseinhydrolysierenden Ferments notwendige Bedingung ist. Aus den Versuchen geht weiter hervor, daß die Gerinnung und die Lösung des Kaseins durch das Lab auf mindestens zwei verschiedenen Fermenten beruhen. P. M.

Wenusch, A., **Grundlegende Versuche zur Kenntnis des Einflusses von Preßsäften von Tabakstengeln auf Rohrzucker.** (Z. Unters. Lebensmittel **77**, 281, 1939.)

Rohrzuckerlösung wird durch Preßsäfte von Tabakstengeln in Gallerte verwandelt. Es handelt sich dabei nicht um eine Wirkung von Kleinlebewesen. Ob auch Monosaccharide dadurch gelatinieren können, ist noch fraglich. Vor dem Blühen der Pflanze enthalten die Stengel mehr oder stärker wirksame Stoffe. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Lorenzen, G.-Bochum, **Gasreinigung, insbes. Entschwefelung und Schwefelgewinnung.** (Chem. Fabrik **12**, 6, 1939.)

Ausführliche Abhandlung mit zahlreichen Bildern über die Reinigung der für Synthesen zu verwendenden Gase. Es werden besprochen: Entstaubung, Entteerung; Gewinnung von NH_3, Benzol, Naphthalin; Stickoxydbeseitigung; Trocknung. — Bei der trockenen Entschwefelung werden hervorgehoben die Verfahren nach Lenze, Raffloer, Engelhardt-Carbonorit-Union. Bei der Naßreinigung zur Beseitigung von H_2S kann man in alkalischen Flüssigkeiten aufnehmen oder oxydieren. Hervorgehoben werden hier das Verfahren nach Gluud-Still, das Thylox-Verfahren (As-Verbindungen), das Verfahren Staatsmijnen-Otto (Ferri-Zyanid-Verbindungen als O_2-Überträger). Das Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik (weiterentwickeltes Feld-Verfahren) und das Katasulf-Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. führen unmittelbar zu $(NH_4)_2SO_4$. Die Union chimique Belge arbeitet mit anorganischen Waschmitteln, das amerikanische Girbotol-Verfahren und das Alkazid-Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. mit organischen Waschmitteln. Der bei den Neutralisationsverfahren gewonnene H_2S wird nach dem Lurgi-Verfahren zu H_2SO_4 oder nach dem verbesserten Claus-Verfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. zu S aufgearbeitet. Pr.

q) Kunststoffe.

Bailey, A. J., **Ursache und Mechanismus der Adhäsion in plastischen Massen aus Holz.** (Modern Plastics **15**, 39, 1938.)

Ist das Lignin an dem Zusammenhalt beteiligt, den feste Massen zeigen, die durch Pressen von Holzpulver entstanden? Die Untersuchung zeigt, daß das Lignin daran unbeteiligt ist. Der Zusammenhalt wird auf die Adhäsion der Zellulose zurückgeführt. Aufeinandergelegte Blätter von Sulfitzellstoff können durch Druck untrennbar gemacht werden. [Man könnte daran denken, daß die Zellulosekristallite an einzelnen Stellen Gitterbrücken bilden. Ref.] R. E. Lg.

Goodeve, J. W.-London, **Die Adsorptionsspektren von Methakrylsäuremethylester und seinen Polymeren.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 1239, 1938.)

Methakrylsäuremethylester polymerisiert unter dem Einfluß der Hitze zu einer glasklaren Flüssigkeit. Verf. untersucht den Polymerisationsvorgang durch Aufnahme und photometrische Auswertung der Absorptionsspektren des flüssigen Monomeren und der polymerisierten Lösungen.

Beim Variieren der Polymerisationsbedingungen wurde festgestellt, daß das heißbehandelte Polymere eine steigende Absorption in der Nähe des Ultraviolett zeigt, obwohl es im kurzwelligen Ultraviolett beträchtlich durchlässiger ist als das Monomere oder gewöhnliche Polymere. W. G. Benkendorff.

Boissonnas, Ch. G., **Eigenschaften von Polymeren in Lösung. IV. Freie Energie und Bildungswärme. Lösungen von Butylvalerianat und Butylsebazat.** (Helv. chim. Acta **20**, 768, 1937.)

Verf. mißt nach der kalorimetrischen Methode die Bildungswärme folgender binärer Gemische:

a) Butylvalerianat—Benzol, b) Butylvalerianat—Propylbromid, c) Butylsebazat—Benzol und d) Butylsebazat—Propylbromid. Diese Lösungswärmen zeigen keinerlei Regelmäßigkeit. Die Systeme b, c, d zeigen gleiche Lösungswärme, System a dagegen relativ kleine Lösungswärme.

Vergleicht man dagegen diese Lösungswärme mit der freien Energie, die von Brönsted und Colmant für die gleichen Systeme gemessen wurde, so kann man feststellen, daß die Bildungsentropie der Lösungen viel größer ist als die der „vollkommenen" Lösung. Sie unterscheidet sich um so mehr, je verschiedener die Molekulargewichte der beiden die Lösung bildenden Komponenten voneinander ist.

Die Tatsache, daß die Lösungen sich von der vollkommenen Lösung im Sinne $\alpha_1/N_1 < 1$ unterscheidet, kann nicht durch die Wärmeentwicklung gedeutet werden. W. G. Benkendorff.

Bücherbesprechungen.

Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme. Von Prof. Dr. D. Balarew-Sofia. [Sonderausgabe aus „Kolloid-Beihefte", Band 50.] Mit einer Einführung von Prof. Dr. Wo. Ostwald-Leipzig. VI, 240 Seiten, mit 45 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1939, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis RM 10.—, geb. RM 11.50.

Daß der Fortschritt der physikalisch-chemischen Wissenschaften, geschichtlich betrachtet, zwischen Vorstößen des Experiments und Vorstößen der Theorie pendelt, ist eine alte Erkenntnis. Neuartiger ist die andere Erkenntnis, daß auch innerhalb der theoretischen Behandlung physikalisch-chemischer Probleme zwei Strömungen zu beobachten sind, die teilweise in entgegengesetztem Sinne verlaufen und deren gegenseitige Korrekturen dem Strom des Fortschritts erst die Richtung nach vorwärts erteilen. Wir wollen versuchen, diese zwei Arten des physikalisch-chemischen Theoretisierens zu kennzeichnen, indem wir ihre Eigenarten gleich etwas übertreiben, um so diese Kennzeichnung möglichst kurz und plastisch zu machen.

Die eine dieser zwei Arten des Theoretisierens beginnt mit der Erscheinung, dem Experiment und der Anschauung, und sucht sich auch in ihren letzten Schlußfolgerungen so wenig wie möglich von Experiment und Anschauung zu entfernen. Sie bemüht sich, der Theorie eine möglichst breite, obschon vielleicht nicht immer sehr tiefe, phänomenologische Grundlage zu geben. Sie sammelt und ordnet Tatsachen zum ausdrücklichen Zwecke, aus ihnen eine Theorie zu entwickeln. Nichts ist ihr unangenehmer als eine Erscheinung, die schon qualitativ nicht zu der entstehenden Theorie paßt. Sie verzichtet häufig, um sich nur ja nicht zu weit von Experiment und Anschauung zu entfernen auf weitergehende z. B. quantitative Folgerungen, die sie manchmal als „verfrüht" bezeichnet. Sie unterschätzt zuweilen die Hilfsmittel der Mathematik. Auf der andern Seite ist kennzeichnend für diese Art des Theoretisierens, daß sie oft zu neuen wissenschaftlichen Begriffen oder auch zu neuen Terminologien führt. Sie berücksichtigt zuweilen absichtlich nicht schon vorliegende, aber nicht widerspruchsfreie Theorien, sie fängt am liebsten mit jeder neuen experimentellen Erkenntnis auch die Theorie wieder ganz neu und von vorne an. Sie legt auf Verständlichkeit, ja Anschaulichkeit auch der Theorie großen Wert und meint, daß eine Theorie nicht besonders sublim, sondern einfach noch nicht fertig sei, wenn man sie nicht klar verstehen kann. So wichtig sie die Theorie auch hält — niemals vergißt sie den Standpunkt, daß die Theorie ausschließlich für die Erscheinungen da sei, aber nicht umgekehrt. Wir wollen diese Art des Theoretisierens als ein Theoretisieren vom Standpunkt des „radikalen Realismus" aus bezeichnen.

Die andere Art des Theoretisierens geht natürlich ebenfalls aus vom Experiment. Aber das Experiment spielt nicht die souveräne Rolle wie bei der anderen Art des Theoretisierens, und schon gar nicht die Anschauung. Im Gegenteil, der Theoretiker dieser Art warnt vor den „Fallstricken" der Anschauung, und das Beispiel von dem ins Wasser eingetauchten, scheinbar gebrochenen Stabe ist ihm eine Grundweisheit. Eine möglichst allgemeine, also mathematische, und am liebsten auch noch deduktive theoretische Erfassung des Problems ist das Ideal dieser Art des Theoretisierens. Mit zuweilen erstaunlichem Optimismus wird bei der Aufstellung der Theorie von allen den Hilfsmitteln Gebrauch gemacht, welche die mathematische Methodik automatisch liefert, falls einmal die Erscheinungen in die Form von Gleichungen gebracht worden sind. Die ungeheure Macht dieser mathematischen Methodik geht zuweilen so weit, das Rechnen führt zuweilen automatisch zu Folgerungen, die so weit von der experimentellen Ausgangsbasis der Theorie entfernt sind, daß ein Theoretiker dieser Art gelegentlich hinterher darüber nachdenken muß, was seine Formeln eigentlich für eine erfahrungsgemäße Bedeutung haben. Falls mit der neuen Theorie Erscheinungen quantitativ erfaßt werden können, bei denen dies bisher noch nicht möglich war, dann beunruhigt es einen Theoretiker dieser Art auch nicht allzusehr, falls seine Voraussetzungen beim Rechnen zum Teil bedenklich sind oder gar in offenem Widerspruch zu anderen Erfahrungsgrundsätzen stehen. Er schwärmt zuweilen — und dies völlig begreiflich — von der Schönheit, Allgemeinheit und Geschlossenheit seiner naturwissenschaftlichen Theorie, und meint damit ihre mathematischen Vorzüge. Er verblüfft den „radikalen Realisten", indem er ihm auseinandersetzt, daß es gewiß kausal bedingt sei, wenn ein Hammer herunterfällt; aber nur wahrscheinlich, allerdings höchst wahrscheinlich, wenn ein geheizter Ofen seine Wärme abgibt. Es kann sich also der „radikale Realist" damit trösten, daß nur in ersterem Falle sein beteiligter Finger aus kausalen Gründen schmerzt, im zweiten Falle, wenn er den heißen Ofen anfaßt, dies jedoch nur aus Gründen der Wahrscheinlichkeit geschieht. In extremen Fällen entfernt sich diese Art des physikalisch-chemischen Theoretisierens so weit von Erscheinung, Experiment und Anschauung, daß die mathematischen Symbole, die ursprünglich Erfahrungstatsachen ausdrückten, ein Eigendasein bekommen, und daß Forscher bei ihrer mathematischen Weiterverarbeitung zu theoretischen Resultaten geführt werden, von denen sie selbst sagen, daß sie vermutlich niemals an der Erfahrung geprüft werden können. Ein solches Theoretisieren wird also im extremen Falle zum „symbolistischen Formalismus".

Wie gesagt, sind hier diese zwei Richtungen physikalisch-chemischen Theoretisierens bewußt mit Übertreibung ihrer Eigenarten geschildert worden. Es wurden keine Beispiele genannt. Der Kundige wird für beide Arten leicht solche wissen. Der Kundige wird aber auch nicht leugnen können, daß beide Arten des Theoretisierens in den physikalisch-chemischen Wissenschaften unzweifelhafte Erfolge gehabt haben. Es ist vor allen Dingen wahrhaftig überflüssig, daß die Vertreter der einen Art verächtlich über die Arbeitsweise der anderen denken. Steht der „radikale Realist" mitunter zu nahe der Erde, so schwebt der „symbolistische Formalist" ebensooft zu hoch in den Wolken. Wollen wir konkreter werden und jetzt ein Beispiel nicht extremer, sondern durchaus mittlerer Art betrachten:

Wir alle kennen die schönen Arbeiten über die Theorie des Kristallwachstums, in denen mit großer mathematischer Eleganz z. B. berechnet wird, welche Energiebeträge in Frage kommen, wenn ein Ion oder eine monoionare Ionenschicht sich an ein Ionengitter stabil anlagert. Wir bewundern diese scharfsinnigen, von wenigen Voraussetzungen ausgehenden, zu erheblichem Teile deduktiven Rechnungen. Nun ist es aber eine Eigentümlichkeit des „radikalen

Realisten", plötzlich aus seiner Bewunderung aufzuwachen und „des questions honteuses" — peinliche Fragen — zu stellen. Er fragt hier zum Beispiel: „Ja, wächst denn auch experimentell überhaupt ein Kristall so, daß sich einzelne Ionen und monoionare Schichten an ihn anlegen?" — Beobachtet man nun makroskopisch wachsende Kristalle, so kann man, wenigstens in gewissen Fällen, sehen, wie über die Ansatzfläche neue Schichten hinweggleiten — „wie Pfannkuchenteig auf der Pfanne", sagte V. Kohlschütter einmal sehr schön drastisch. Wenn man aber ein solches schichtweises Wachsen sehen kann, dann findet das Kristallwachstum wenigstens in diesen Fällen bestimmt nicht so statt, wie es die Voraussetzung der erwähnten „formalistischen" Theorie ist, also nicht durch Apposition einzelner Ionen und monoionarer Schichten, und die Theorie gilt offenbar nur für eine Art von „Idealwachstum", nicht aber allgemein für das „Realwachstum" von Kristallen.

Das Beispiel soll zeigen, wie auch ein „Realist" einem „Formalisten" einen Fingerzeig geben und ihm letzten Endes damit helfen kann. Beide Richtungen des Theoretisierens sind existenzberechtigt, richtiger: notwendig, und beide sollten einander korrigieren und helfen, zusammenarbeiten wie Landheer und Luftwaffe. Der erdnahe Antäus und der wolkennahe Dädalus, sie waren beide Helden. Sprechen wir also künftig nicht mehr vom „radikalen Realismus" und vom „symbolistischen Formalismus", sondern statt dessen von Antäus- und Dädalus-Theorien.

Das vorliegende Buch von Prof. Balarew ist in seiner Problemstellung, Beweisführung und Durchführung durchaus eine Antäus-Arbeit. Mit bewundernswerter Intensität hat der Verfasser seit vielen Jahren ein umfangreiches Material teils gesammelt, teils selbst erarbeitet für die These, gemäß der reale Kristallsysteme eine charakteristische disperse Struktur besitzen, in der Tat Verwachsungskonglomerate sind. Die phänomenologische Basis der Theorie ist außerordentlich breit, und es werden zahlreiche neuartige Erscheinungen aufgezeigt, sogar an so gewöhnlichen, oft gesehenen Gebilden wie etwa $BaSO_4$-Niederschlägen. Auch die experimentellen Wege, die der Verfasser einschlägt, sind z. T. neuartig und original. Es ist ferner kennzeichnend, daß sehr verschiedenartige Erscheinungen mit derselben Theorie beleuchtet werden, und daß umgekehrt ganz verschiedene physikalisch-chemische Effekte benutzt werden, um die Richtigkeit des Grundgedankens zu untermauern. Auch macht es sich der Verfasser gewiß nicht leicht, und neben kritischen Betrachtungen der Anschauungen anderer Fachgenossen vergißt er nicht, wiederholt selbst an sich und seine Theorie Fragen zu stellen und auf die vorläufige Begrenztheit mancher experimenteller wie theoretischer Ergebnisse selbst hinzuweisen. Wie jede wirkliche Antäus-Theorie führt auch diejenige des Verfassers zu neuen experimentellen, ja auch zu praktisch wichtigen Resultaten. Man lese z. B. das IV. Kapitel über „Allgemeine Regeln zur Darstellung möglichst reiner fester Salzsysteme", das nicht nur für den Analytiker, sondern auch für den Großhersteller anorganischer Chemikalien von erheblichem Interesse sein sollte. Auch der geschichtlich interessierte Kolloidchemiker findet in den reichhaltigen Schrifttumsübersichten manches Interessante, etwa den Hinweis, daß der durch seine ausgezeichneten Adsorptionsarbeiten auch den Kolloidchemikern wohlbekannte Physiker G. C. Schmidt schon im Jahre 1894 die Möglichkeit der „inneren Adsorption" in Kristallen diskutiert hat. Von besonderem theoretischem Interesse ist schließlich der Gedanke des Verfassers, die bekannte statistische Baufehler-Theorie der Realkristalle zu ersetzen durch eine thermodynamische Theorie, die das Auftreten der dispersen Struktur als einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand kennzeichnet.

Das Buch faßt einen großen Teil der Lebensarbeit des Verfassers zusammen, und keinerlei künftige physikalisch-chemische Theorie des kristallisierten Zustandes wird an seinen Ergebnissen und Schlußfolgerungen vorbeigehen können. Wo. Ostwald (Leipzig).

La pression colloïdo-osmotique des liquides biologiques. Von Dr. Paul Meyer, Chef des Services de Physiologie expérimentale aux Laboratoires Auguste Lumière. 218 Seiten. (Lyon 1939, Imprimerie Léon Sézanne.) Ohne Preisangabe.

Die medizinische Forschungsstätte, aus welcher diese Zusammenfassung über den kolloidosmotischen Druck der biologischen Flüssigkeiten hervorgegangen ist, war begründet worden von August Lumière, der mit seinem Bruder Louis die Kinematographie, das Autochromverfahren und manches andere erfand. Daß er zur Medizin gelockt wurde und auch dort bedeutendes leistet, erklärt sich aus seinen Beobachtungen des Einflusses der kolloiden photographischen Schichten auf den Ablauf von chemischen Umsetzungen.

P. Meyer unterscheidet 1. den wahren kolloidosmotischen Druck, 2. den Hydratationsdruck und 3. das Donnan-Gleichgewicht. Zur Ausbildung der Meßverfahren hat P. Meyer selbst viel beigetragen. Von den Theorien behandelt er hauptsächlich die von Starling, Schade, Krogh und Drinker. In den Abschnitten über die Bedeutung des kolloidosmotischen Drucks unter physiologischen und pathologischen Zuständen bringt P. Meyer viel Eigenes.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Colloidal phenomena. An introduction to the science of colloids. Von Ernst A. Hauser-Ph. D. 294 Seiten, mit 123 Abbildungen. (London WC 2 1939, Mc Grow-Hill Publ. Co.) Preis sh. 18.—.

Ernst Hauser, der in den Urwäldern Borneos die Kolloidchemie des Kautschuk-Latex getrieben hat, der von Biologen gerufen wurde, wenn es galt, besonders schwierige Operationen mit dem Mikromanipulator zu machen, bringt hier eine Überarbeitung der Vorlesungen, die er vor Anfängern im Massachusetts Institute of Technology hielt. Er stützt sich besonders auf Wo. Ostwald. Die Beschreibung und Ordnung der Erscheinungen ist ihm wichtiger als die mathematischen Ableitungen.

Hauser bringt manches Neue. Da sind z. B. Abbildungen der Form fallender Tropfen, die sich aus verschieden lange gealterten Seifenlösungen gebildet haben. Er beschränkt sich auch nicht auf die Beschreibung der Phänomene, sondern versucht neue Deutungen, z. B. der Synärese und der Thixotropie und der Beziehungen der beiden Phänomene zueinander.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Von Dr. R. Houwink-Eindhoven, Holland. Mit einem Kapitel über „Die Plastizität der Kristalle" von Dr. W. G. Burgers-Eindhoven, Holland. Mit einem Geleitwort von Präsident Dr.-Ing. e. h. E. Seidl. XVI, 367 Seiten mit 230 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis RM 33.—, geb. RM 35.—.

Die mit den Kunststoffen zusammenhängenden Probleme gehören ohne Zweifel zu den wichtigsten und brennendsten Fragen der Gegenwart. Insbesondere sind die Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften wie Elastizität, Plastizität und der inneren Struktur der Materie für den planmäßigen Einsatz der Kunststoffe von ausschlaggebender Bedeutung. Deswegen ist die erweiterte und vervollständigte deutsche Ausgabe des Buches über Plastizität und Elastizität des auf diesem Gebiet bekannten Autors für die deutsche Fachliteratur sicherlich von großer Bedeutung.

Der Leitgedanke des Werkes liegt in der Absicht des Verf., die auf dem Gebiete der plastischen und elastischen Verformung arbeitenden Physiker, Chemiker und Technologen in einer einheitlichen Darstellung des ganzen Problemkreises zusammenzuführen. Dies ist dem Verf. auch glänzend gelungen. Besonders charakteristisch ist für das vorliegende Werk die große Virtuosität des Verf., die Dinge der Praxis, die für die Anwendungen maßgeblichen Eigenschaften der verschiedensten Stoffe mit unseren derzeitigen Kenntnissen über die Struktur der Materie in Verbindung zu bringen. Es ist ebenso die Fülle der behandelten Einzelfälle wie auch die Mannigfaltigkeit der herangezogenen wissenschaftlichen Gesichtspunkte geradezu erstaunlich. Nachdem die allgemeinen Begriffe, Theorien, zum Teil auch die Meßmethoden der Erscheinungen der Plastizität und Elastizität in einigen gründlichen Kapiteln geschildert wurden, werden die plastischen und elastischen Eigenschaften von Stoffen ausführlich behandelt, wie von Glas, Harzen, Bitumen, Kautschuk, Guttapercha, Balata, Zellulose, Stärke, Eiweißkörper, Brotteig, Anstriche und Ton. Das Werk wird sicher wegen der Fülle und Reichhaltigkeit des gebotenen Materials wie auch wegen der Klarheit und Originalität der Darstellung sowohl dem praktisch wie auch dem wissenschaftlich auf diesem Gebiet Arbeitenden ein unentbehrliches Werkzeug sein.

F. Fehér (Dresden).

Technisch verwendbare Emulsionen. Auf Grund der deutschen und ausländischen Patentliteratur bearbeitet von Dr. Curt Philipp. Zweite erweiterte und neu bearbeitete Auflage in zwei Bänden. Band I: Bituminöse Emulsionen, ihre Herstellung und technische Verwendung an Hand der Patentliteratur. Je 600 Seiten. (Berlin SW 68 1938, Allgemeiner Industrie-Verlag Knorre & Co., K.-G.) Preis je Band geb. RM 36.—.

In der ersten Ausgabe des „Aladin" aus dem Jahre 1928 waren insgesamt auf 314 Seiten 537 Patente angeführt, die ganz allgemein technisch verwendbare Emulsionen zum Gegenstand hatten. Die neue Ausgabe, die in zwei Teilen erscheint, enthält im ersten Band auf 587 Seiten die Besprechung von 1392 deutschen und ausländischen Patenten, die sich nur auf bituminöse Emulsionen beziehen; der noch nicht erschienene zweite Band, der alle übrigen technisch verwendbaren Emulsionen behandelt, soll nach der Ankündigung des Verlages etwa den gleichen Umfang haben wie der erste.

Diese Gegenüberstellung zeigt sehr anschaulich die außerordentliche Entwicklung technisch verwendbarer Emulsionen im allgemeinen, die der bituminösen Emulsionen im besonderen in den letzten zehn Jahren, wobei natürlich zu berücksichtigen ist, daß nicht alle erteilten und in dem Buch angeführten Patente von gleichem praktischen und wirtschaftlichen Wert sind. Man muß dem Verfasser, der dieses Riesenmaterial gesammelt, gesichtet und geordnet hat, dankbar sein für diese Arbeit, die es den Interessenten ermöglicht, sich ohne Mühe zurecht zu finden und sich einen Überblick über den derzeitigen Stand der Dinge auf diesem Gebiet zu verschaffen. Die Einteilung wurde klar und übersichtlich nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen: Apparaturen für die Herstellung von Emulsionen, Emulgatoren, Herstellungsverfahren für bituminöse Emulsionen, ihre Anwendung für Straßenbau und -pflege, ihre Anwendung als sonstiger Baustoff, für Anstriche, Imprägnierungsmittel usw.

Den einzelnen Abschnitten ist jeweils ein Einleitungskapitel vorausgeschickt, das einen allgemeinen Überblick gibt über die Grundlagen der daran anschließend besprochenen Patente. Ausführliche Autoren-, Sach- und Nummernregister auf ca. 200 Seiten vervollständigen den Band und erleichtern das Zurechtfinden ebenso wie zahlreiche Verweise zusammengehöriger Patente aufeinander.

Für jeden, der sich irgendwie mit Emulsionen beschäftigt, und vor allem für denjenigen, der mit eigenen Ideen auf dem Vorhandenen aufbauen und Neues auf diesem Gebiete schaffen will, wird das Buch von größtem Wert und ein unentbehrlicher Ratgeber sein, wie es auch die erste Ausgabe bereits gewesen ist

W. Riedel (Dresden).

British Plastics Year Book 1939. 584 Seiten. (London EC. 4., 19—23 Ludgate Hill.) Ohne Preisangabe.

Der Hauptteil des Buches besteht wieder aus den Verzeichnissen der plastischen Massen, ihrer Hersteller, Verarbeiter usw. Achtzig Seiten sind aber wichtigen Übersichten gewidmet. G. K. Scribner gibt eine Chemie der meist gebräuchlichen plastischen Massen, in der auch die Eigenschaften behandelt sind. Von anderen Autoren sind gesondert behandelt die Patente für Azetylzellulose und für verschiedene Kunstharze. — Wer hier auf der Höhe bleiben will, der braucht dieses Jahrbuch. R. E. Liesegangs (Frankfurt a. M.).

Electrolyse et Electrosmose dans la Gelatine. Von Dr. Jean Swyngedauw, Chef de traveaux de Physique à la Faculté de Médicine de Lille. 122 Seiten. (Paris 1939, Vigot Frères.) Ohne Preisangabe.

Seit dem kleinen Buch des Berichterstatters „Elektrolyse von Gallerten" (Düsseldorf 1899) ist dieses wohl das zweite Buch über ein Gebiet, das bisher noch keinen Einlaß in die Kolloid-Handbücher fand. Mehrere Biologen sind angelockt worden, die Gelatinegallerte zu Modellversuchen zu benutzen. Die Widersprüche der im geschichtlichen Teil erwähnten Arbeiten (wo übrigens A. Bethe hätte erwähnt werden können) werden zum Teil darauf zurückgeführt, daß die Gelatine kein chemisch definierter Körper ist. Technisch bedeutsam ist die Entaschung der Gelatine (bis auf 0,004 Proz.) durch Elektrolyse der Gallerte, also ohne (weitere) Membran. Der Verf. hat sich schon früher in vielen Einzelarbeiten mit der Verschiebung des Wassergehaltes in der elektrolysierten Gelatinegallerte beschäftigt. Das Verhalten anderer Eiweißkörper wird, als abseits liegend, nur in einer kurzen Anmerkung angedeutet. Als Fortsetzung seiner wichtigen Arbeit möge Swyngedauw empfohlen werden, auch andere Gallerten (auch SiO_2) zu untersuchen und damit festzustellen, wie weit die „Bettsubstanz" als Zwitterion auch chemisch mit eingreift.

R. E. Liesegangs Frankfurt a. M.).

Chemische Gasreaktionen. Von H. J. Schumacher. (Die chemische Reaktion Band III. Herausgegeben von Prof. Dr. Bonhoeffer-Leipzig.) XVIII 487 Seiten, mit 53 Abb. (Dresden und Leipzig 1938, Theodor Steinkopff.) Preis RM 45.—, geb. RM 47.—

Das vorliegende Buch von H. J. Schumacher „Chemische Gasreaktionen" ist der III. Band in der Sammlung „Die chemische Reaktion". Auch in diesem Falle ist ein Werk erschienen, welches einem wirklichen Bedürfnis entspricht, da einerseits die Kinetik eine Disziplin der physikalischen Chemie von steigender Bedeutung ist, anderseits noch kein zusammenfassendes Werk über die Kinetik von Gasreaktionen in deutscher Sprache vorhanden war. Der Verf. war für die Abfassung dieses Werkes bevorzugt geeignet, da dies sein Arbeitsgebiet ist, und er außerdem, wie er auch in seinem Vorwort betont, 10 Jahre im Bodenstein'schen Institut gearbeitet hatte, zu einer Zeit, wo eine Anzahl der wichtigsten Gasreaktionen ihre definitive Klärung erfahren haben.

Das vorliegende Werk ist in einen theoretischen und in einen experimentellen Abschnitt unterteilt.

Der theoretische Teil bringt neben den Elementen der Kinetik und Problemen aus der Statistik auch wellenmechanische Betrachtungsweisen. Im experimentellen Teile werden alle wesentlichen Gasreaktionen behandelt. Die Aufgabe, die sich Schumacher gestellt hat, ist eine sehr schwierige. Denn in der Kinetik werden von einzelnen Forschern oft nur wenige Reaktionen bis in die feinsten Einzelheiten untersucht, und es ist dann oft sehr schwer, solche Reaktionen in einem Lehrbuch so darzustellen, daß die Bearbeiter der speziellen Reaktionen mit allen Einzelheiten einverstanden wären.

Alles in allem stellt das Buch eine sehr wertvolle Leistung dar, dem man eine große Verbreitung wünschen darf. Und es hat schon in der kurzen Zeit seit seinem Erscheinen einen großen Interessentenkreis — auch bei den Studenten — gefunden, wie sich der Referent überzeugen konnte. P. Harteck (Hamburg).

Introduction à la chimie micellaire, les composés mineraux et mineralogiques. Von G. Malfitano, M. Catoire und A. Honnelaitre. IV, 159 Seiten. (Paris 1936, Hermann et Cie., Editeurs.) Ohne Preisangabe.

Die Verff. sind der Ansicht, und Jaques Duclaux hat diese Ansicht in dem von ihm verfaßten Vorwort noch einmal besonders unterstrichen, daß bisher in der Kolloidchemie ebensowenig Ordnung herrscht wie seinerzeit in der Chemie der salzartigen anorganischen Verbindungen vor den Arbeiten Werners. Deshalb suchen nun die Verff. auch die salzartigen, in kolloider Lösung befindlichen Verbindungen in das Wernersche System einzuordnen. Anlaß dazu haben ihnen die jahrzehntelangen Arbeiten Malfitano's und seiner Schüler über die sogenannte langsame Hydrolyse des Ferrichlorids gegeben. Daher nehmen auch die Betrachtungen des Buches ihren Ausgangspunkt von dieser Reaktion. Naturgemäß wird auch sie am eingehendsten behandelt. Die Verff. meinen, daß durch Hydrolyse des Ferrichlorids in der wässerigen Lösung zuerst komplexe basische Salze entstehen, die ihrerseits imstande sind, durch Zusammenlagerung amorphe oder kristallinische Phasen zu bilden oder durch Anlagerung an ein molekulares Kation in Komplexe von Komplexen überzugehen oder durch Assoziation in kleinen Mengen in Polymere sich zu verwandeln, welche wieder imstande sind, mit einfachen Ionen sich zu assoziieren usf. Dabei treffen sie eine Einteilung in fünf verschiedene Arten von Produkten, die sich in Lösung durch ihre verschieden braune Farbe, verschiedene Trübung und andere physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Leitfähigkeit und Verhalten bei der Ultrafiltration voneinander unterscheiden. Die Verff. übertragen dann diese Anschauungen auch auf andere sogenannte kolloide Hydroxyde und endlich auch auf Neutralsalze, die wie z. B. das Jodsilber, imstande sind, kolloide Lösungen zu bilden, weil sie in Wasser sehr wenig löslich sind.

So bestechend auch für den ersten Blick die Ansichten der Verff. erscheinen, so darf doch nicht verschwiegen werden, daß für die Richtigkeit der von denselben aufgestellten Formeln noch jeder direkte Beweis fehlt. Zudem ist es nicht so, wie die Verff. wohl meinen, daß den bisher von Zsigmondy, Wintgen und anderen gebrauchten rein schematischen Formeln jede Systematik fehlt. Im Gegenteil ist die von Malfitano eingeführte und bereits frühzeitig von Duclaux zur Erforschung mannigfacher physikochemischer Eigenschaften kolloider Lösungen, namentlich des Ferrihydroxydes, verwendete Ultrafiltration mit ebenso großem Erfolge dazu gebraucht worden, um die Verteilung bestimmter Bestandteile, wie z. B. des Chlors, innerhalb der kolloiden Lösungen verschiedener Hydroxyde zu erforschen und damit eine gewisse, wenn auch vielleicht beschränkte Konstitutionsermittelung von in Lösung befindlichen kolloiden Elektrolyten zu erreichen. Diese Arbeiten haben übereinstimmend ergeben, daß in den kolloiden Elektrolyten solche Elektrolyte anzunehmen sind, welche ein normales, einfaches Ion und ein stark komplexes Ion enthalten. In dem komplexen Ion ist dann irgendein Neutralteil mit einem einfachen Ion assoziiert, welches dem Komplex die Ladung verleiht und deshalb von den Referenten ladunggebendes Ion genannt worden ist.

Die kolloiden Elemente, welche als Suspensionen feinster Kriställchen derselben erkannt worden sind, werden von dem System der Verff. nicht eingeschlossen, sie haben wohl auch nicht angenommen, daß sie dort mit eingereiht werden könnten.

Die Zukunft wird es lehren, ob sich die Anschauungen der Verff. bewähren oder ob es bei den älteren, schematischen Formeln sein Bewenden haben wird. A. Lottermoser (Dresden).

Sur le Mécanisme de la Division Cellulaire et sur les Bases Morphologiques de la Cytologie. Von Prof. Dr. A. Conard, Université de Bruxelles. 164 Seiten und 61 Textabbildungen und 5 Tafeln. (Bruxelles 1939, Imprimeries Cock.) Ohne Preisangabe.

Bei Büchern dieser Art habe ich immer zuerst die Hoffnung, darin mehr zu finden als die Beschreibung des Gestaltlichen. Ich erhoffe eine Deutung des Mechanismus der Zellteilung, wobei auch die Kolloidchemie nicht zu kurz käme.

Da Conard das Schrifttum sehr gut kennt und auch über die eigenen Beobachtungen an Degagnya majuscula viel nachgedacht hat, findet man in seinem Buch tatsächlich an vielen Stellen Deutungsversuche durch Entmischung, Mischung, durch Quellung und Entquellung sowohl im Kern wie im Zytoplasma. In der Karyolymphe ist der starke Wechsel der Viskosität auffallend. Bei einer Hydratation der Karyolymphe (die für den Kern dieselbe Bedeutung haben soll wie die Vakuole für das Zytoplasma) beobachtet man gleichzeitig eine Kondensation (Entquellung) des

Karyotins. Conard spricht da von einer Folgeerscheinung. Aber wenn er eine „innere Synärese" annehmen würde, dann fiele das Suchen nach Ursache und Wirkung fort. [Als Gleichnis: Altbackenes Brot enthält kaum weniger Wasser wie der Brotteig. Das Wasser hat im System nur den Platz gewechselt. Könnte das wieder rückgängig gemacht werden, so könnte man darin ein Modell für die genannten Vorgänge erblicken.] Natürlich ist die Wasserverschiebung nicht das einzige. Bei seinem Suchen nach den anderen Faktoren des komplexen Vorgangs kann Conard noch aufmerksam gemacht werden auf die Synthesen und Abbauten, die sich auch in einer Änderung der osmotischen Vorgänge auswirken, ferner auf die Komplexkoazervation von Bungenberg de Jong.

Auch Permeabilitätsverhältnisse werden berührt. Die Kernmembran lasse wahrscheinlich hauptsächlich Bausteine für die erheblichen Synthesen im Kern durch.

Sehr lehrreich sind die farbigen Tafeln mit den schematischen Reihenbildern der Kernteilung und der Zytoplasmateilung (Plasmodiärese).

R. E. Liesegang (Frankurt a. M.

Die chemische Analyse in der Stahlindustrie. Von Ing. Robert Weihrich, Chefchemiker der Poldihütte. 2., umgearbeitete Auflage von J. Kassler, „Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen". „Die chemische Analyse", herausgegeben von Prof. Dr. W. Böttger, Bd. 31. 223 Seiten, 23 Abbildungen, 3 Tabellen. (Stuttgart 1939, Ferdinand Enke.) Preis RM 18.—, in Leinen geb. MR 19.60.

Die Weiterentwicklung und Vervollkommnung der chemisch-analytischen Verfahren und die neuerdings zunehmende Anwendung seltenerer Legierungsmetalle in der Stahlindustrie machten eine Neubearbeitung des Buches von Kassler notwendig, das im Eisenhüttenlaboratorium als sicherer Berater schon lange als unentbehrlich bekannt ist. Diese Neubearbeitung, die R. Weihrich vorgenommen hat, ist wiederum aus den praktischen Erfahrungen des Betriebes heraus entstanden. Neben den alten erprobten Bestimmungsverfahren wurden die neuesten Arbeiten, besonders des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, berücksichtigt. Im allgemeinen wird für jedes Element ein Verfahren eingehend beschrieben und nur dann auf ein Parallelverfahren zurückgegriffen, wenn eine Kontrollbestimmung auf anderen Grundlagen erwünscht erscheint.

Der erste Teil enthält eine begrüßenswert ausführliche Anleitung über die Probenahme für Stahl, Stahlguß, Gußeisen, Roheisen, Ferrolegierungen und Legierungsmetalle.

Eine besondere und sehr erfreuliche persönliche Note erhält das Buch dadurch, daß jeder Abschnitt über die Bestimmung eines Elementes durch eine äußerst knappe und trotzdem sehr verständlich gehaltene Abhandlung über die metall- und werkstoffkundliche Bedeutung dieses Elementes eingeleitet wird. Die Notwendigkeit und Wichtigkeit des Analytikers für die Betriebsüberwachung und Forschung wird dadurch in das richtige Licht gestellt und die Anforderung an die Genauigkeit der Bestimmung abgegrenzt.

Die Vorschriften zur Stahl- und Roheisenanalyse enthalten Angaben über die Bestimmung von Kohlenstoff, Mangan, Silizium, Phosphor, Schwefel, Chrom, Nickel, Mangan, Molybdän, Vanadin, Kupfer, Kobalt, Titan, Tantal, Niob, Zirkon, Aluminium, Arsen, Antimon und Selen. Die Trennungsverfahren bei gleichzeitiger Anwesenheit der verschiedensten Stoffe werden ausführlich beschrieben. Mit besonderer Sorgfalt ist das Kapitel über die Bestimmung der Gase im Stahl behandelt, denen immer mehr Beachtung geschenkt wird. In einer Neuauflage wären die erst nach Drucklegung des Buches erschienenen Arbeiten der Krupp'schen Versuchsanstalt über die Rückstandsanalyse zwecks Ermittlung der Bindungsform der Begleitelemente aufzunehmen.

In dem Abschnitt über die Analyse der Ferrolegierungen, die ebenfalls erschöpfend behandelt wird, sind auch die seltener vorkommenden Elemente mit aufgenommen worden.

Den Hartmetallen ist ein besonderer Abschnitt gewidmet. Die Analysenvorschriften für die Untersuchung von Zuschlagstoffen und von Zunder vervollständigen das Werk, das damit allen Anforderungen, die an die chemische Analyse in der Stahlindustrie zu stellen sind, gerecht wird.

Die ausführlichen Schrifttumsangaben sowie die beigefügten Zahlentafeln erhöhen noch den Wert des vom Verlag vorzüglich ausgestatteten Buches, dessen Neuauflage allseitig begrüßt wird.

G. Naeser. (Huckingen).

Patent-Teil.

Reinigung von Spalt- und Polymerbenzin.

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig a. E.). (Eingegangen am 11. Mai 1939)

Die beim Spalten von Mineralölen, Teeren usw. nach irgendeinem Verfahren gewonnenen Spaltbenzine enthalten neben Paraffinkohlenwasserstoffen noch Naphthenkohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe, und zwar aliphatische und zyklische Olefine und Diolefine. Die aus schwefelhaltigen Ausgangsstoffen dargestellten Benzine enthalten überdies noch geringe Mengen an Schwefelverbindungen.

Eine ähnliche Zusammensetzung weisen die bei der Polymerisierung niederer Olefine erhaltenen Polymerbenzine auf.

Von diesen Beimengungen der Paraffinkohlenwasserstoffe üben die Naphthenkohlenwasserstoffe, die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Olefine insofern eine günstige Wirkung bei der Verwendung solcher Benzine als Motortreibstoffe aus, als sie die wertvollen klopffesten Eigenschaften der Benzine bedingen.

Als schädlich sind hingegen die Diolefine und Schwefelverbindungen anzusehen, erstere deshalb, weil sie sich sehr leicht polymerisieren und unter Abscheidung der gebildeten harzartigen Polymerisationsprodukte zu Betriebsstörungen Anlaß geben, während

die gegebenenfalls vorhandenen Schwefelverbindungen ihrerseits Korrosionen bedingen.

Die Reinigung solcher Spalt- und Polymerbenzine läuft somit darauf hinaus, die schädlichen, leicht zur Harzbildung neigenden Bestandteile sowie die gegebenenfalls vorhandenen schwefelhaltigen Verunreinigungen zu entfernen, ohne daß bei dieser Reinigung die übrigen, wegen ihrer klopffesten Eigenschaften wertvollen Bestandteile mitentfernt werden.

Zur Entfernung der schädlichen, stark ungesättigten Verunreinigungen unterwirft man diese Benzine einer solchen Behandlung, daß die stark ungesättigten Körper zu höhersiedenden oder harzigen Produkten polymerisiert werden. Diese Polymerisation der Harzbildner muß aber unter schonender Behandlung der Motortreibstoffe erfolgen, damit nicht die in diesen vorhandenen Monoolefine gleichzeitig mitpolymerisiert werden.

Eine solche auswählende Entfernung der Harzbildner kann man auf verschiedene Weise erzielen.

Eine Abscheidung der Harzbildner kann in bestimmten Fällen schon durch Extraktion des Benzins mit einem geeigneten Lösungsmittel, ferner durch künstliche Bestrahlung oder durch Druckbehandlung der Motortreibstoffe bei höheren Temperaturen erfolgen.

Von weit größerer praktischer Bedeutung sind jedoch diejenigen Verfahren, bei denen die auswählende Polymerisation der Harzbildner im Spalt- oder Polymerbenzin durch geeignete Katalysatoren eingeleitet bzw. beschleunigt wird.

Zur Katalysierung der Polymerisation der Harzbildner eignen sich fast alle Kontakte, die überhaupt befähigt sind, Polymerisationsreaktionen zu beschleunigen. Als solche Polymerisationskontakte können hier Säuren, wie Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Alkalien oder Metallverbindungen, wie Oxyde, Sulfate, Halogenide, Sulfonsaure Salze bzw. andere Salze, Verwendung finden.

Die katalytische Wirkung dieser Stoffe kann durch Verwendung von Gemischen dieser Polymerisationskontakte in bestimmten Fällen hinsichtlich des zeitlichen Ablaufes der auswählenden Polymerisation oder hinsichtlich deren Stärke beeinflußt werden. So sind zur Polymerisation von Harzbildnern Gemische von Schwefelsäure und Sulfaten, Salzsäure und Metallhalogenide usw. benützt worden.

Diese vorbeschriebenen Kontakte oder Kontaktgemische vermögen aber auch die in den Motortreibstoffen vorhandenen wertvollen ungesättigten Körper zu polymerisieren. Um eine solche Polymerisation der ungesättigten, wegen ihrer klopffesten Eigenschaften wertvollen Verbindungen zu verhindern, müssen bei Verwendung dieser Kontakte bestimmte Arbeitsbedingungen eingehalten werden.

Diese besonderen Vorsichtsmaßregeln sind bei der Verwendung von oberflächenaktiven Stoffen im allgemeinen nicht zu beachten, da diese Katalysatoren eine milde Polymerisationswirkung ausüben. Ein weiterer Vorteil dieser Polymerisationskontakte ist darin zu erblicken, daß diese mehr oder weniger neutralen Stoffe an die Apparatur hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit keinerlei Anforderungen stellen.

Eine solche besonders milde Polymerisationswirkung üben von den oberflächenaktiven Stoffen besonders die unter dem Sammelbegriff Bleicherden oder Bleichtone zusammengefaßten Aluminiumhydrosilikate aus.

Neben Bleicherden sind auch noch andere aktive Stoffe zur Polymerisation der Harzbildner, wie Bauxit, Kieselgel, aber auch aktive Kohle, vorgeschlagen worden. Großtechnische Bedeutung hat von diesen nur der Bauxit erlangt.

Diese oberflächenaktiven Stoffe sind auch in Verbindung mit anderen Polymerisationskontakten benützt worden. Die Verwendung von oberflächenaktiven Stoffen mit Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, bedingt neben der oft über die Summenwirkung hinausgehenden Polymerisationswirkung vor allem noch den Vorteil der leichteren Handhabung der Mischkontakte, weil die oberflächenaktiven Stoffe hier nicht nur als Kontakt, sondern auch als Träger für den Säurekontakt dienen.

Neben diesen Mischkontakten verwendet man auch aus aktiven Stoffen und Metallverbindungen, wie Halogeniden, Sulfaten, Oxyden, Hydroxyden oder anderen Salzen bestehende Mischkontakte, besonders dann, wenn die zu reinigenden Motortreibmittel neben Harzbildnern noch schwefelhaltige Verunreinigungen enthalten.

In den folgenden Abschnitten sind nun die einzelnen Verfahren zur Polymerisation der in Spalt- oder Polymerbenzin vorhandenen Harzbildner besprochen.

A. Polymerisation mit Bleicherden.

T. T. Gray[1]) hat erstmals erkannt, daß man die an sich langsam verlaufende Polymerisation der im Spalt- oder Polymerbenzin vorhandenen Diolefine zu höhermolekularen flüssigen Produkten beträchtlich steigern kann, wenn man solche Harzbildner enthaltende Benzine in Gegenwart einer in Florida vorkommenden Naturbleicherde erhitzt.

Die große Bedeutung, welche diese einfache katalytische Reinigung von Spaltbenzinen in der Folge erlangt hat, gab Veranlassung, auch andere Aluminiumhydrosilikate auf ihre Eignung zur auswählenden Polymerisation der in solchen Benzinen erhaltenen stark ungesättigten Körper zu untersuchen.

Von hydratisierten Aluminiumsilikaten bzw. Naturbleicherden eignen sich nach R. K. Stratford und Ch. Leaver[2]) neben Fullererde auch Attapulguston bzw. Bentonit zur Kontaktreinigung von Spaltbenzinen. Bentonite haben auch H. T. Darlington[3]) und R. C. Osterstrom[4]) für den gleichen Zweck vorgeschlagen.

Die Eignung einer argentinischen Bleicherde zur Reinigung von Spaltbenzin hat D. G. Jones[5]) untersucht.

---

[1]) USA. P. 340889, T. T. Gray; siehe auch T. T. Gray und M. R. Mandelbaum, Ind. Engng. Chem. **16**, 913 (1924).

[2]) USA. P. 2000672, Standard Oil Development Co.

[3]) USA. P. 1944877, Oil Corp. of America.

[4]) Brit. P. 328309, Pure Oil Co.

[5]) D. G. Jones, J. Inst. Petrol. Technologists **21**, 709 (1935).

Von russischen Forschern sind auch die in Rußland an verschiedenen Stellen anzutreffenden natürlichen Bleicherden auf ihre Eigenschaft, Spaltbenzin auswählend zu polymerisieren, geprüft worden. Mit einer Reihe von Tonen russischer Herkunft konnte von P. Grigorjew und A. Polinkowskaja[6]) eine vollständige Reinigung des Spaltbenzins nicht erreicht werden; sie halten deshalb einen Ersatz der Floridaerde durch russische Tone für nicht möglich. Auch der Ssurachaner Ton erreicht nach E. Ginzburg und A. Markarjanz[7]) nicht die katalytische Aktivität derjenigen der Floridaerde. Hingegen zeigt sich nach I. Bespolow[8]) die Gumbrinerde hinsichtlich ihrer Wirkung der Schwefelsäurebehandlung gleichwertig und ist wirksamer als die Behandlung mit Chlorzink. Nach A. F. Dudenko[9]) zeigt sogar ein mit Gumbrinerde behandeltes Spaltbenzin eine noch größere Oxydationsbeständigkeit als das mit Floridin erhaltene Produkt. Die Intensität der Wirkung der Gumbrin-Bleicherde ist nach L. Guchmann, A. Degtjerjewa und A. Nagijew[10]) neben der Kontaktmenge auch von der Polymerisationstemperatur abhängig. Nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 180° in Gegenwart von 5 Proz. Gumbrinerde oder 225° mit 3 Proz. derselben Erde erhält man ein Benzin gleicher Stabilität wie mit Schwefelsäure. Erhitzen auf 225° in Gegenwart von 5 Proz. Erde gibt ein noch weit stabileres Produkt.

Nach B. K. Schtschikow[11]) liefert auch die Sikejew-Bleicherde bei der Reinigung ein Spaltbenzin, in der Dampfphase ein stabileres Benzin als die Reinigung mit Schwefelsäure und Chromsäuregemischen.

Neben diesen natürlichen Bleicherden sind auch die nach einer vorangegangenen Säurebehandlung erhaltenen sogenannten aktivierten Bleicherden zur Reinigung von Spaltbenzin vorgeschlagen worden.

So ist z. B. nach R. E. Manley und W. Ulrich[12]) ein durch Säurebehandlung aktivierter Montmorillonit-Ton ebenfalls zur Reinigung von Spaltbenzin geeignet. Die katalytische Aktivität ist dabei von der Korngrößenzusammensetzung dieser Bleicherden abhängig. Besonders ist eine solche Bleicherde geeignet, von welcher 50 bis 100 Proz. eine Feinheit von 200 und mehr Maschen hat.

Mit Säure behandelten Ton verwendet auch R. C. Osterstrom[13]) zur Reinigung von Spaltbenzin.

Auch die aus bayrischen Rohtonen hergestellten chemisch aktivierten Bleicherden sollen sich nach O. Eckart[14]) im Gegensatz zu der Ansicht von R. Fussteig[15]) ebenfalls zur Kontaktreinigung von Spaltbenzin eignen.

Mit Hilfe solcher natürlicher oder chemisch aktivierter Bleicherden läßt sich die Reinigung des Spaltbenzins, d. h. die Polymerisation der Harzbildner, auf die verschiedenste Weise durchführen.

Neben Verfahren, bei denen die Polymerisation der stark ungesättigten Verunreinigungen beim Überleiten der Dämpfe des Spaltbenzins über ruhende oder bewegte Bleicherdeschichten vorgenommen wird, sind auch Verfahren ausgearbeitet worden, welche die Reinigung von Spaltbenzin in flüssiger Phase gestatten.

Im folgenden sollen nun alle diese besonderen Verfahren näher besprochen werden.

1. Polymerisation in Dampfphase.

Als besonders wertvoll sind solche Raffinationsverfahren anzusehen, bei welchen zum Zwecke der Polymerisation der Harzbildner die Spaltbenzine in dampfförmiger Phase mit der Bleicherde in Berührung gebracht werden.

Bei dieser erstmals von T. T. Gray[16]) entwickelten und später wiederholt, z. B. G. W. Miller[16a]), benutzten Arbeitsweise erweist es sich in manchen Fällen als zweckmäßig, die Spaltbenzindämpfe einer Vorreinigung zu unterwerfen. So wäscht z. B. E. C. Herthel[17]) die von einer Dampfphasen-Spaltanlage kommenden Benzindämpfe zur Entfernung der hochsiedenden Anteile in einem Fraktionierturm mit einem Rücklaufkondensat, das vorher aus dem Dampfgemisch abgeschieden war, und führt erst dann die Dämpfe durch eine Schicht Fullererde, in der ungesättigte und verharzende Anteile polymerisiert werden.

Zur Erzielung einer raschen und dabei möglichst vollständigen Polymerisation ist es ferner in bestimmten Fällen notwendig, die Spaltbenzindämpfe vor der Berührung mit dem Bleicherdekontakt zu überhitzen. A. E. Harnsberger[18]) überhitzt z. B. die Spaltbenzindämpfe vor dem Überleiten über Fullererde auf etwa 170°. Vor dem Einführen der Dämpfe von Spaltbenzinen in den Kontaktraum überhitzen auch W. Miller, A. Henriksen und P. Zurcher[19]) erstere.

Zur Entfernung der zur Polymerisation neigenden Stoffe erhitzt wieder die V. L. Oil Processes Ltd.[20]) die Öle bei einem Druck, der die Gasbildung verhindert und bei Temperaturen, die oberhalb des Siedepunktes des höchstsiedenden Bestandteiles liegen, und läßt dann das Öl in eine Kammer expandieren, welche mit polymerisierend wirkenden oberflächenaktiven Stoffen beschickt ist.

Die Wirksamkeit der Fullererde bei der Reinigung von Spaltbenzin läßt sich nach D. F. Gersten-

---

[6]) P. Grigorjew und A. Polinkowskaja, J. chem. Ind., russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti **5**, 943.

[7]) E. Ginzburg und A. Markarjanz, Petrol.-Ind. Aserbaidshan **10**, 93 (1930).

[8]) I. Bespolow, Petrol.-Ind. Aserbaidshan **12**, 111 (1932).

[9]) A. F. Dudenko, Petrol.-Ind. Aserbaidshan **14**, 96 (1934).

[10]) A. Degtjerjowa und A. Nagijew, Petrol.-Ind. Aserbaidshan **15**, 60 (1935).

[11]) B. K. Schtschikow, Petrol.-Ind., russ.: Neftjanoe Chosjaistwo] **1937**, Nr. 7, 42.

[12]) Canad. P. 343990, Texas Co.

[13]) Brit. P. 328309; Austral. P. 16514/1928, Pure Oil Co.

[14]) O. Eckart, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **31**, 298 (1934).

[15]) R. Fussteig, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **31**, Nr. 4 (1934); Mineralöle, Z. Mineralölwirtschaft **9**, 171, Nr. 4.

[16]) USA. P. 1340889; USA. P. 1759812, USA. P. 1759813, USA. P. 1759814, T. T. Gray.

[16a]) USA. P. 2055085, Universal Oil Products Co.

[17]) USA. P. 1908606, Sinclair Refining Co.

[18]) USA. P. 1887018, Pure Oil Comp.

[19]) USA. P. 1895081, Continental Oil Co.

[20]) Brit. P. 223066, Ung. P. 88662, V. L. Oil Processes Ltd.

berger und R. E. Goode[21]) noch beträchtlich steigern, wenn man das Spaltbenzin bei hoher Temperatur und bei hohen Drucken durch die Fullererde hindurchschickt.

Zur Reformierung von Benzin leitet auch St. C. Fulton[22]) die durch Druckspaltung aus Schwerbenzin nach dem Abscheiden des Spaltteeres erhaltenen Spaltbenzindämpfe bei etwa einer Atmosphäre von 535° über Fullererde.

Die bei der Spaltung von Gasöl in Gegenwart von Fullererde erhaltenen Spaltprodukte werden nach W. M. Stratford[23]) fraktioniert, und die hierbei erhaltenen Benzindämpfe werden in der Dampfphase bei etwa 28 Atmosphären über Fullererde geführt.

Bei der Reinigung von Spaltbenzinen ist es, wie noch später gezeigt wird, nicht immer notwendig, die gesamte Menge des Spaltöles über den Polymerisationskontakt zu leiten. Nach H. E. Houdry[24]) genügt es, wenn man die bei der Spaltung von Mineralöl erhaltenen Produkte in eine leichte und eine schwere Fraktion zerlegt und die schwerer siedenden Anteile in der Dampfphase bei etwa 260 bis 370° über Adsorptionskatalysatoren, wie Fullererde, Aluminiumhydrosilikate usw., auf welchen Metalloxyde niedergeschlagen sein können, leitet. Ebenso beschränkt sich die Sinclair Refining Co.[25]) lediglich auf die Behandlung der höhersiedenden Anteile des Spaltbenzins mit Adsorptionsmitteln.

Eine solche Polymerisation eines Teiles empfiehlt sich auch bei schwefelhaltigen Spaltdestillaten. Nach A. J. van Peski[26]) werden solche in eine schwefelreiche und schwefelarme Fraktion zerlegt und nur der schwefelreiche Anteil einer polymerisierenden Behandlung unterworfen. Nach erfolgter Abtrennung der Polymerisationsprodukte wird dieser Teil mit der schwefelarmen Fraktion vereinigt.

a) Polymerisation mit ruhendem Bleicherdekontakt.

Von den zahlreichen, mit Bleicherde arbeitenden Reinigungsverfahren zeichnen sich diejenigen Arbeitsweisen durch eine große Einfachheit aus, bei denen die Dämpfe von Spaltbenzinen durch eine ruhende Bleicherdeschicht geführt werden. Diese erstmals von T. T. Gray[26a]) in die Mineralölindustrie eingeführte Reinigungsmethode ist von zahlreichen Firmen aufgenommen bzw. weiterentwickelt worden. So leiten E. C. Herthel und H. L. Pelzer[27]) gleichfalls zur Entfernung der Diolefine die Spaltbenzindämpfe über Adsorptionsmittel wie Bleicherde. Die aus der Spaltanlage kommenden Dämpfe führen auch J. B. Weaver und C. R. Wagner[28]) zur Entfernung polymerisierbarer Verbindungen durch eine Schicht Fullererde.

Bei dieser von T. T. Gray[26]) entwickelten Arbeitsweise werden die Dämpfe von Spaltbenzinen bei einer solchen Temperatur durch die Bleicherdeschicht hindurchgeleitet, bei der die durch Polymerisation aus den Diolefinen gebildeten Produkte noch flüssig bleiben. Auch Th. de Colon Tifft und A. C. Vobach[29]) leiten die Dämpfe von Spaltbenzin unter solchen Bedingungen durch ein Adsorptionsmittel, z. B. Fullererde, daß die polymerisierten Produkte in flüssiger Form ablaufen.

Um bei dieser Arbeitsweise eine zum Waschen der Bleicherde ausreichende Menge Kondensat zu erhalten, bedarf es einer besonderen Ausbildung der Katalysatorkammer[30]). Diese darf dabei nur soweit isoliert werden, daß diese erforderlichen Anteile der Benzindämpfe zu flüssigen Bestandteilen kondensiert werden. Eine diesen Anforderungen entsprechende Ausbildung einer solchen Kontaktkammer zeigt die Fig. 1 in schematischer Darstellung.

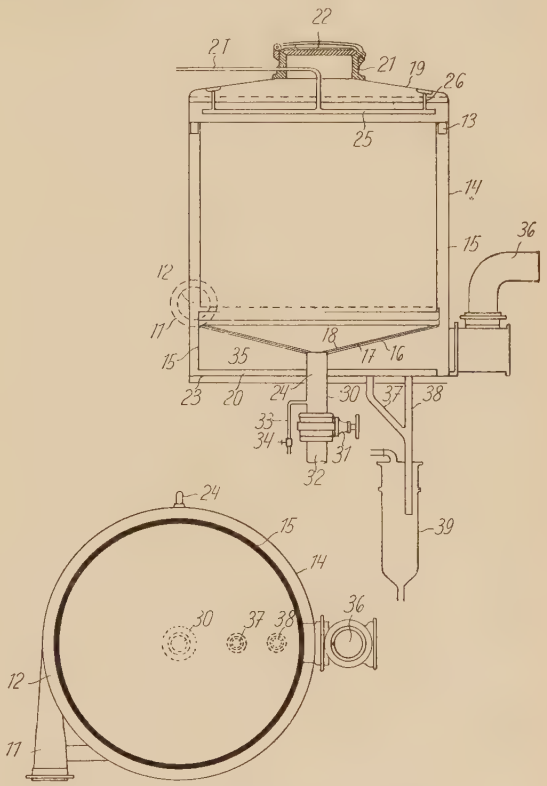


Fig. 1. Kontaktraum zum selbsttätigen Herauslösen der Polymerisationsprodukte.

Die aus der Destillationsblase austretenden Spaltbenzindämpfe treten durch die Dampfleitung 11 und die Öffnung 12 in den Außenmantel des doppelwandigen Kontaktraumes tangential so ein, daß ein Kreislauf heißer Dämpfe zwischen der äußeren Schalterwand 14 und inneren Kammerwand 15 stattfindet. Der Kontaktbehälter ist durch einen Deckel 19 und den Boden 20 dicht abgeschlossen. Im Deckel 19 ist ein Mannloch 21 mit Verschluß 22 angebracht. Der kon-

[21]) D. F. Gerstenberger und R. E. Goode, Oil Gas J. **29**, 140 (1931).
[22]) USA. P. 2125714, Standard Oil Development Co.
[23]) USA. P. 2034317, Texas Co.
[24]) USA. P. 2078247, Houdry Proc. Corp.
[25]) USA. P. 1939263, Sinclair Refining Co.
[26]) Canad. P. 352812, Shell Development Co.
[26a]) USA. P. 1340889, USA. P. 1759812, USA. P. 1759813, USA. P. 1759814, Canad. P. 273411, T. T. Gray.
[27]) USA. P. 1887128, Gray Processes Corp.
[28]) USA. P. 1818513, Gyro Process Co.
[29]) USA. P. 1737022, Sinclair Refining Co.
[30]) DRP. 542178, The Gray Processes Corp.

zentrisch zur Außenwand 14 angeordnete Mantel 15 bildet einen offenen Kammerraum, der einen gelochten Trichterboden 16 hat. Über letzterem liegt ein Drahtsieb 17 und über diesem wieder eine geschlitzte Platte 18. Der Mantel 15 setzt sich unter dem Boden 16 zum Turmboden 20 fort und ist mit diesem bei 23 dicht verbunden. Ein Rückflußrohr 24 ist mit dem Kontakt dicht über der Bodenplatte 20 verbunden und führt das Benzin, das sich zwischen den Wänden 14 und 15 kondensiert, zur Destillationsblase zurück.

Über dem offenen oberen Ende der Kontaktkammer ist ein kreisförmiges, mit Löchern versehenes Rohr 25 von der Kontaktraumdecke 19 durch Stützen 26 gehalten. Dieses Rohr 27 ist mit einem, in der Abbildung nicht näher gezeichneten Flüssigkeitsbehälter unter Einschaltung eines Ventils verbunden.

Der Trichterboden 16 der Kontaktkammer ist durch ein Rohr 30 mit einem Absperrschieber 31 und Auslaßrohr 32 verbunden. Ein kleines Abzugsrohr 3 kann an das Rohr 30 dicht über dem Schieber 31 anschließen, um vor dem Öffnen des Schiebers die angesammelte Flüssigkeit abzuziehen. Das Rohr 33 ist durch ein Ventil 34 verschlossen. Der Raum zwischen dem Trichterboden 16 und Turmboden 20 hat einen Dampfauslaß 36 und einen der mehreren Flüssigkeitsauslässe 37, 38, die mit dem Traps 39 verbunden sind.

Die Arbeitsweise in dieser Kontaktkammer ist die folgende:

Zunächst wird der Behälter innerhalb der Innenwand 15 mit Fullererde, und zwar durch das Mannloch 21 gefüllt. Dann werden das Mannloch und die Ventile 29, 31 und 34 dicht geschlossen. Die Spaltbenzindämpfe werden aus der Destillationsblase oder direkt aus der Spaltkammer durch das Rohr 11 in den Außenmantel des Turmes 13 geführt, wobei sie die Fullererde aufheizen. Das hierbei kondensierte Benzin wird in die Destilliergase zurückgeführt. Die über den oberen Rand der Wand 16 tretenden Dämpfe werden durch die Decke nach unten abgelenkt und strömen durch die Fullererde, die Schlitzplatte 18, Sieb 17 und Lochboden 16 in den Raum 35, aus dem sie durch das Rohr 36 in einen Kondensator entweichen.

Beim Durchleiten der Dämpfe von Spaltbenzin durch die Fullererde kondensieren sich in der Bleicherde die höhersiedenden Bestandteile, die allmählich in den Raum 35 fließen und durch Rohr 37 ausfließen. Das obere Ende des Rohres 38 ragt etwas über den Boden des Raumes 35, daß bei einer Verstopfung des Auslasses in das Rohr 37 die flüssigen Produkte bequem durch das Rohr 38 entweichen können.

Vom Traps 39 können diese flüssigen Produkte beliebig zur Destillationsblase zurückgeführt oder getrennt gesammelt werden.

Um die Wirkungsdauer der Fullererde zu verlängern, wird eine kleine Menge Kondensat durch die Bleicherde hindurchgeführt, die einen Teil der Polymeren herauslöst. Zu diesem Herauslösen reicht das in der Kondensatkammer entstehende Kondensat im allgemeinen aus. Dieses Kondensat wird durch Öffnen des in der Leitung vorgesehenen Ventils durch das Rohr 25 in den Kontaktraum herabrieseln gelassen. Das herabrieselnde Kondensat löst die harzigen Polymerisationsprodukte mit den flüssigen Polymerisaten aus der Fullererde und führt das Gemisch durch die Platte 16, Raum 35, Rohr 37 oder Rohr 38 in den Traps 39. Dieses Gemisch kann entweder in die Destillierblase zurückgeleitet oder getrennt behandelt werden, um das Kondensat von den Polymerisationsprodukten zu trennen.

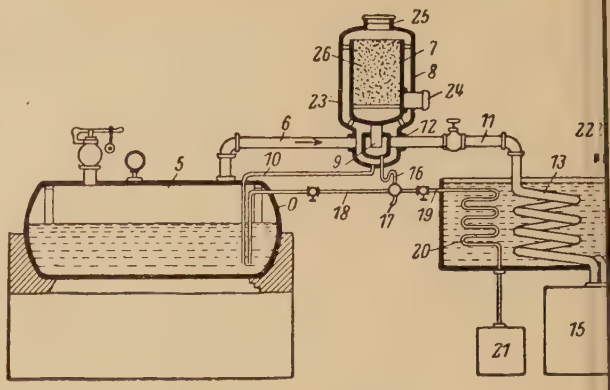


Fig. 2. Vorrichtung zur Entfernung von flüssigen Polymerisationsprodukten aus dem Kontaktraum.

Zur Durchführung dieser Arbeitsweise kann weiter auch die von T. T. Gray[30a]) bzw. der Firma The Gray Processes Corp.[31]) entwickelte und in Fig. 2 in schematischer Form dargestellte Vorrichtung verwendet werden.

Die beliebig beheizbare Destillationsblase 5 ist durch ein Dampfrohr 6 mit einer Öffnung nahe dem Boden des Dephlegmatorturmes 7 verbunden. In diesem ist ein Kontaktbehälter 8 angebracht, der mit seinem offenen oberen Ende in Verbindung mit dem Innern des Dephlegmators steht und unten einen Hals 9 hat. Dieser steht mit einer Abscheidekammer12 in Verbindung, die im unteren Teile des Dephlegmators angebracht ist. Eine Rückleitung 10 führt vom Fuß des Dephlegmators zur Blase 5. Eine zweite Dampfleitung 11 führt von einem Punkt oberhalb des Bodens der Kammer 12 zum üblichen Kondensator 13 und Behälter 15. Ein Rohr 16 führt vom Fuße der Kammer 12 zu einem Dreiwegventil 17, dessen einer Anschluß 18 zurück zur Blase führt, während der andere 19 zu einem Kühler 20 und Behälter 21 führt. Ein Auslaßrohr 22 kann zum Trennen der permanenten Gase vom Kondensat am Fuße des Kondensators dienen. Die Behälter 11, 18, 19, 22 können Ventile haben. Der Kontaktbehälter 8 und Dephlegmator 7 hat ein Drahtnetz 23 dicht über dem Hals 9 und darüber eine Schicht 26 aus Glaswolle oder dgl. und darüber eine Schicht von Fullererde. Zum Füllen und Entleeren des Behälters 8 dienen vorzugsweise Mannlöcher 24 und 25.

In dieser Apparatur vollzieht sich die Reinigung in folgender Weise: Die Blase 5 wird mit schwerem Öl beschickt. Es wird unter Druck destilliert, indem man das Ventil im Rohr 11 schließt, bis der gewünschte Druck von z. B. 5—35 at erreicht ist, worauf er durch Einregelung aufrechterhalten wird. Die verdampften Spaltprodukte treten in den Dephlegmator, berühren den Kontaktbehälter 8 und erwärmen den darin befindlichen Kontakt. Die mit den Dämpfen mitgerissene Flüssigkeit wird im Dephlegmator kondensiert, während die Dämpfe um den Behälter 8 herum oben in diesen eintreten und durch den Kontakt, das Netz 23 und den Hals 9 in die Trennkammer 12 abwärts durch das Rohr 11 zum Kondensator geführt werden. Die permanenten Gase ziehen durch das Rohr 22 ab, während sich die fertigen Produkte

[30a]) USA. P. 1853972, Gray Processes Corp.
[31]) DRP. 577926, The Gray Processes Corp.

flüssig im Kontakt sammeln. Nach einiger Wirkungsdauer beginnt der Kontakt im Behälter 8 feucht zu werden, indem sich dort Polymere mit höherem Siedepunkt bilden. Diese Befeuchtung setzt sich allmählich nach dem Boden des Kontaktes mit fortschreitender Destillation fort, bis die Polymeren mit den Dämpfen durch den Hals 9 in die Kammer 12 gelangen. Dort fließen sie aus dem Fuße des Behälters 12 in das Rohr 16. Sollen sie gesammelt werden, so leitet man sie durch das Dreiwegventil in das Rohr 19 und zum Behälter 21. Anderenfalls können sie durch das Rohr 18 zur Blase 6 zurückgeführt werden.

Auch Th. de Colon Tifft und A. V. Vobach[32]) leiten die Dämpfe von Spaltbenzin unter solchen Bedingungen durch ein Adsorptionsmittel, z. B. Fullererde, daß die polymerisierten Produkte in flüssiger Form ablaufen.

Bei höherem als Atmosphärendruck nimmt H. Pease[33]) die Reinigung von Spaltbenzin vor. Die aus einer Spaltanlage in Dampfform aus der Destillationskolonne austretenden Spaltbenzine werden durch eine Schicht Fullererde unter dem bestehenden Druck geleitet. Die hierbei gebildeten Polymerisate ungesättigter Kohlenwasserstoffe werden in den Verdampfer gebracht werden. Um die Lebensdauer der Fullererde zu erhöhen, wird von Zeit zu Zeit der Druck hinter der Bleicherde auf normalem Druck entspannt, dadurch werden die Verunreinigungen ausgetrieben.

Zur Erzielung einer vollständigen Polymerisation der Harzbildner ist verschiedentlich auch eine bestimmte Führung der Spaltbenzindämpfe vorgeschlagen worden. So läßt T. T. Gray[34]) die Benzindämpfe zunächst durch einen zwischen dem das Adsorptionsmittel enthaltenden Gefäß und einer äußeren Wandung gebildeten Raum und erst dann durch das Polymerisationsmittel streichen. Die im Adsorptionsmittel gebildeten Polymerisate werden getrennt von den im Ringraum entstehenden Kondensaten ununterbrochen abgezogen.

M. A. Mandelbaum[34a]) führt wieder die Kohlenwasserstoffdämpfe durch ein in einem wärmeisolierten Gefäß auf einem Sieb angeordnetes Adsorptionsmittel und dann durch eine in der Mitte des Gefäßes angeordnete Fraktionierkolonne. Die Kondensate und Polymerisate aus der Fraktionierkolonne und aus dem Adsorptionsmittel werden gemeinsam aus dem Gefäß abgezogen.

J. M. Wadsworth[35]) läßt ferner die Dämpfe durch einen mit Bleicherde gefüllten Behälter streichen und führt sie dann durch eine in der Mitte der Kontaktschicht angeordnete enge Leitung wieder aufwärts und von dort zu einem Kondensator, während die durch die Kontaktwirkung mit der Bleicherde gebildeten Polymerisationsprodukte in der gleichen Leitung nach oben abfließen.

Der gleiche Forscher hat sich später eine ähnliche Arbeitsweise[36]) schützen lassen. Nach diesem Verfahren werden die Dämpfe der zu reinigenden Kohlenwasserstofföle von oben nach unten durch Fullererde und anschließend durch eine in die Fullererde eingebaute Fraktionierkolonne von unten nach oben geführt. In dieser Fraktionierkolonne werden die Polymerisationsprodukte herauskondensiert und am Boden des die Fullererde enthaltenden Gefäßes abgezogen.

Der durch Bleicherde erzielte Reinigungseffekt hängt nicht nur von der Aktivität des Polymerisationskontaktes, sondern auch von der Berührungsdauer der Spaltbenzindämpfe mit der Bleicherde ab. Die Einhaltung einer bestimmten Berührungsdauer der Benzindämpfe mit dem Bleicherdekontakt ist schon deshalb notwendig, weil die Bleicherde nicht nur die schädlichen Diolefine, sondern bei längerer Einwirkungsdauer auch die wertvollen Olefine im Benzin polymerisiert. Zur Erzielung eines bestimmten Reinigungseffektes muß somit nicht nur eine bestimmte Gasgeschwindigkeit eingehalten werden, sondern der Bleicherdekontakt muß auch eine bestimmte Schichtdicke besitzen.

Um eine mitunter schädliche längere Einwirkungsdauer zu vermeiden, verwendet W. Mendius[37]) einen Kontaktraum, an dessen Seiten in verschiedener Höhe Zapfstellen für den Austritt der Dämpfe angebracht sind, so daß der Weg der Dämpfe durch die Fullererde beliebig lang gewählt werden kann.

Die verschieden große Polymerisationsgeschwindigkeit der in Spaltbenzinen vorhandenen Harzbildner läßt es in vielen Fällen als notwendig erscheinen, die Spaltbenzine einer aufeinander folgenden Behandlung mit Polymerisationskontakten auszusetzen.

Bei einer solchen stufenweisen Polymerisation werden zunächst die am leichtesten polymerisierbaren Verunreinigungen in der ersten Stufe entfernt; aus dem so vorgereinigten Spaltbenzin werden in einer zweiten Polymerisationsstufe die schwerer polymerisierbaren Stoffe herausgeholt. Zur Erzielung einer vollständigen Reinigung ist in besonderen Fällen aber noch eine weitere Polymerisation in einer dritten oder vierten Stufe erforderlich.

Bei der Verwendung ein und desselben Polymerisationskontaktes zur stufenweisen Polymerisation von Harzbildnern haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Verfahren bzw. Arbeitsweisen entwickelt.

F. A. Apgar[38]) leitet beispielsweise die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe nacheinander durch zwei verschiedene Schichten von aktiven Stoffen in der Weise, daß die Richtung des Durchleitens umgekehrt wird, bevor noch die erste Schicht erschöpft ist.

M. R. Mandelbaum[39]) behandelt zunächst das Spaltbenzin in der Dampfphase mit Bleicherde. Das nach dieser Einwirkung erhaltene Kondensat wird in der zweiten Stufe mit frischer Bleicherde nachbehandelt. Die nach dieser zweiten Behandlung anfallende Erde dient dann zur Kontaktreinigung in der ersten Stufe.

In zwei Stufen nimmt auch E. F. Nelson[40]) die Abscheidung der Harzbildner aus Spaltdestillaten vor. Bei diesem Verfahren behandelt man letztere zunächst in der Dampfphase mit feinkörnigen Adsorptionsmitteln, trennt die Dämpfe von diesen, scheidet aus den Dämpfen die gebildeten Harzbildner ab und leitet die vorgereinigten Dämpfe über grobkörnige Adsorptionsmittel.

M. R. Mandelbaum[41]) behandelt die Spaltbenzine in der Dampfphase bei geringen Überdrucken

[32]) USA. P. 1737022, Sinclair Refining Co.
[33]) USA. P. 1858110, Gray Processes Corp.
[34]) USA. P. 1862507, Gray Processes Corp.
[34a]) USA. P. 1865474, Gray Processes Corp.
[35]) USA. P. 1960561, J. M. Wadsworth.
[36]) USA. P. 2107354, J. M. Wadsworth.
[37]) USA. P. 1812446, Sinclair Refining Co.
[38]) USA. P. 1797255, Sinclair Refining Co.
[39]) USA. P. 1965105, Gray Processes Corp.
[40]) USA. P. 1096820, Universal Oil Products Co.
[41]) USA. P. 2123194, Gray Processes Corp.

in zwei hintereinander geschalteten Stufen mit Adsorptionsmitteln wie Fullererde. Die Dämpfe werden dabei von oben nach unten durch die Fullererde geleitet, und die in jeder Stufe gebildeten Polymerisationsprodukte werden abgetrennt. Die in der ersten Stufe erhaltenen Polymerisationsprodukte werden in die Spaltzone zurückgeführt, und die in der zweiten Stufe anfallenden Polymerisationsprodukte werden zusammen mit den in der nachgeschalteten Rektifizierkolonne anfallenden Rücklaufölen einer Nachverdampfung unter Entspannung unterworfen und die hierbei verdampfenden leichteren Anteile in die Fraktionierkolonne der heißen Spaltprodukte zurückgeführt, während die schweren, nicht verdampften Anteile aus dem System angezogen werden.

T. T. Gray[42]) leitet wieder die Dämpfe von Spaltprodukten nacheinander durch mehrere Schichten polymerisierend wirkender Erden, so daß die in der einen Schicht erhaltenen Polymerisationsprodukte zurückgehalten werden und nur die bereits vorgereinigten Dämpfe in die nächste Schicht übertreten können.

T. T. Gray, E. A. Dickinson und Th. Ph. S. Nisson[43]) nehmen die Stufenpolymerisation von Kohlenwasserstoffdämpfen wieder in der Weise vor, daß sie die Dämpfe in mehreren Stufen abwärts durch Adsorptionsmittel führen und aus jeder Stufe die gebildeten flüssigen Polymerisate abtrennen.

Spaltbenzin raffiniert auch die Gray Processes Corp.[44]) stufenweise derart, daß die Dämpfe in mehreren Stufen über Adsorptionsmittel geleitet werden. Zwischen den einzelnen Stufen werden die gebildeten Polymerisate herausfraktioniert, bei Temperaturen über 500° erneut gespalten und die hierbei wieder erhaltenen Benzine mit dem Ausgangsmaterial wie vorbeschrieben behandelt.

Die besondere Führung der Spaltbenzindämpfe durch den Kontakt macht in manchen Fällen die Verwendung besonders gebauter Kontakträume erforderlich.

Bei zahlreichen Verfahren dienen zur Aufnahme des Kontaktes mehr oder weniger hohe Kontakttürme oder senkrechte Kammern. Die Anordnung des Kontaktes in solchen Räumen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Bei einem von H. Thomas[45]) entwickelten Verfahren, bei welchem die Dämpfe von Spaltbenzin von oben nach unten durch einen mit Fullererde gefüllten Turm geliefert werden, ruht die Bleicherde auf Siebplatten, deren Lochung von oben nach unten zu allmählich gröber wird. Unter den Sieben befindet sich ein freier Raum, aus dem die flüssigen höhersiedenden Polymerisate abgezogen werden können.

F. A. Apgar und K. A. Beach [46]) verwenden zur Reinigung von Spaltbenzin in der Dampfphase ebenfalls einen Kontaktraum, in dem sich die Bleicherde in konisch zulaufenden Einsatzbehältern befindet.

Die harzbildende Bestandteile enthaltenden Kohlenwasserstoffe führt A. G. Connolly[47]) in Dampfform durch einen, in einzelne waagerechte Unterabteilungen geteilten und mit Bleicherde gefüllten Kontaktraum. Die in Abständen auf Sieben gelagerten Bleicherdeschichten ermöglichen ein rasches Abfließen der gebildeten flüssigen Polymerisationsprodukte, ohne daß diese die ganze Bleicherdeschicht durchwandern müssen.

Um ein rascheres Abfließen der Polymerisate bei der Behandlung von Spaltbenzindämpfen mit Adsorptionsmitteln sicherzustellen, ordnen H. S. Montgomery und A. W. Knight[48]) die Fullererde in einem schräg gestellten Behälter so an, daß die Polymerisate sich an der geneigten unteren Längsseite des Behälters ansammeln können und von dort schnell abgeführt werden können.

H. E. Drennan[49]) leitet wieder die Dämpfe von Spaltbenzin durch einen horizontal gelagerten Kessel, der nebeneinander mehrere voneinander getrennte und einzeln auswechselbare Schichten der Adsorptionsstoffe, z. B. Fullererde, enthält. Durch Führungsbleche zwischen den Adsorptionsschichten wird für eine gleichmäßige Führung der Benzindämpfe über die ganze Breite der Adsorptionsschichten gesorgt. Ferner können bei dieser Anordnung die gebildeten Polymerisate in den Zwischenräumen ausgeschieden und abgetrennt werden.

Als Behälter für den Bleicherdekontakt sind verschiedentlich auch horizontal gelagerte Trommeln vorgeschlagen worden. Eine solche Trommel verwendet z. B. A. G. Connolly[50]) und ordnet in dieser die Bleicherde in dem oberen Teil des Behälters an, während sich die Waschflüssigkeit für den Kontakt im unteren Teil befindet.

Eine mit Bleicherde gefüllte Trommel verwendet auch die Universal Oil Products Comp.[51]). Der Kontakt ruht in dieser auf einem Siebboden, der in der Strömungsrichtung der Dämpfe ansteigt, so daß flüssige Polymerisationsprodukte unterhalb des Bodens abfließen können.

b) Polymerisation mit bewegtem Bleicherdekontakt.

Um eine innige Berührung und damit auch eine rasche Polymerisation der Harzbildner zu gewährleisten wird der Polymerisationskontakt bei einer Reihe von Verfahren während der Behandlung des Spaltbenzins selbst bewegt.

Zur Entfernung der zur Harzbildung neigenden ungesättigten Verbindungen behandelt J. B. Hill[52]) die Spaltdestillate in Dampfform mit in Bewegung befindlicher feinverteilter Fullererde.

Die Einwirkung von bewegter Bleicherde auf die Dämpfe von Spaltprodukten erfolgt zweckmäßig in Kammern, in welchen die Bleicherde entweder in entgegengesetzter oder in gleicher Richtung mit den Dämpfen bewegt wird.

Nach dem Gegenstromprinzip arbeitet z. B. das von R. C. Osterstrom[53]) ausgearbeitete Verfahren. Bei diesem werden die Dämpfe von Spaltbenzin von unten nach oben durch einen Turm geführt, in dem die Fullererde herabrieselt. Das

[42]) USA. P. 1908599, Gray Processes Corp.
[43]) Austral. P. 30784/1930, T. T. Gray, E. A. Dickenson und Th. Ph. S. Nisson.
[44]) Franz. P. 828722, Gray Processes Corp.
[45]) USA. P. 1929907, Sun Oil Co.
[46]) USA. P. 1976000, Sinclair Refining Co.
[47]) USA. P. 1938998, Universal Oil Products Co.
[48]) USA. P. 2108690, H. S. Montgomery und A. W. Knight.
[49]) USA. P. 2112335, Polymerisation Process Corp.
[50]) USA. P. 1934967, Universal Oil Products Comp.
[51]) USA. P. 1934963, Universal Oil Products Co.
[52]) USA. P. 2039904, Gray Processes Comp.
[53]) USA. P. 1891106, Pure Oil Co.

Kondensat wird mit der Fullererde in einem Rohrsystem unter Druck erhitzt und in einer Vakuumkolonne entspannt. Aus dieser entweichen dann die Dämpfe des gereinigten Benzins, während die flüssigen Anteile unten abgezogen werden.

F. A. Apgar und K. A. Beach[54]) lassen in fast gleicher Weise den Kontakt in einem mit konischen Siebeinsätzen versehenen Raum von oben nach unten rieseln, während die Dämpfe von Spaltbenzin im Gegenstrom zur Fließrichtung der Bleicherde geführt werden.

Die innige Berührung der Benzindämpfe mit dem im Gegenstrom zugeführten Bleicherdekontakt läßt sich noch intensiver gestalten, wenn man durch mechanische Transport- oder Rührvorrichtungen die Bleicherde zusätzlich bewegt. So werden nach N. G. de Rachat[55]) in einem mit rotierenden Einsätzen versehenem Turm, in dem die Adsorptionsmittel von oben nach unten wandern und gleichzeitig durch die rotierende Bewegung der Einsätze aufgewirbelt werden, die Dämpfe von Spaltbenzin von unten nach oben geführt. Bei geringen Raffinationsverlusten werden bei dieser Arbeitsweise große Durchsätze erzielt.

Während bei den vorbeschriebenen Verfahren die Spaltbenzindämpfe dem Bleicherdekontakt im Gegenstrom zugeführt werden, erfolgt der Transport der pulverförmigen Kontakte bei den bereits genannten Verfahren von R. C. Osterstrom[56]) und der Pure Oil Co.[57]) in gleicher Richtung mit den Spaltbenzindämpfen.

Die zur innigen Mischung des Bleicherdekontaktes mit den Spaltbenzindämpfen mitunter erforderliche Bewegung des Kontaktes kann auch durch mechanische Bewegung des ganzen Kontaktraumes erfolgen.

Eine gleichmäßige Polymerisation konnten z. B. R. J. Deaborn und W. M. Stratford[59]) z. B. dadurch erzielen, daß sie die Dämpfe von Spaltbenzin durch einen Bleicherdekontakt führen, welcher in einer sich langsam drehenden Trommel angeordnet ist.

Mit großen Umdrehungsgeschwindigkeiten arbeiten wieder L. H. Fitch und F. F. Frey[60]). Die Spaltbenzindämpfe werden in einer mit Adsorptionsmittel gefüllten Schleudertrommel geschleudert. Die an dem Adsorptionsmittel ausgeschiedenen Polymerisationsprodukte werden durch die Zentrifugalkräfte zusammengeballt und nach unten abgeleitet. Bei dieser Arbeitsweise sollen bei guter Reinigung hohe Durchsätze erzielt werden.

c) Polymerisation in Gegenwart von Gasen und Kohlenwasserstoffen.

Bei einer Reihe von Verfahren wird die Polymerisation der im Spaltbenzin vorhandenen Harzbildner in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, wie inerten Gasen, Dämpfen oder Lösungsmitteln vorgenommen. Durch Zusatz von solchen Gasen oder Dämpfen kann man die Polymerisationsgeschwindigkeit der Diolefine regeln, während man bei gleichzeitiger Verwendung von Lösungsmitteln die Aktivität der Polymerisationskontakte durch stetige Entfernung der Polymerisationsprodukte verlängern kann.

So leitet z. B. B. F. A. Apgar[61]) die Kohlenwasserstoffe in Dampfform durch eine Schicht eines Adsorptionsmittels, z. B. Fullererde, unter gleichzeitiger Verdünnung der Dämpfe mit einem inerten Gas, wobei die Menge des letzteren jeweils der Aktivität des Katalysators angepaßt wird.

Die Pan American Refining Co.[62]) nimmt wieder die Raffination der Spaltbenzine in Gegenwart von Spaltgasen vor. Die Dämpfe der Spaltbenzine werden nach diesem Verfahren zusammen mit Spaltgasen über Bleicherde geführt.

An Stelle inerter Gase verwendet W. M. Stratford[63]) als Verdünnungsmittel solche Benzindämpfe, die keine wesentlichen Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten. Dabei wird so gearbeitet, daß beim Überleiten des Gemisches der Benzindämpfe über Bleicherde ein Teil der zur Verdünnung zugesetzten Benzindämpfe kondensiert werden. Dieses Kondensat wäscht dabei die gebildeten Polymerisatonsprodukte aus der Bleicherde aus.

Bei der Behandlung von Dämpfen mit polymerisierend wirkenden Stoffen bringt E. A. Dickinson[64]) zwecks Herabsetzung der Heftigkeit der exothermen Reaktion ein flüssiges Destillat der gleichen Siedegrenzen wie das zu reinigende Destillat auf Reinigungskontakte auf. Auf diese Weise soll der Anstieg des Siedepunktes des Destillates nach der Behandlung gegenüber dem Rohdestillat nicht verändert werden.

Das zu reinigende Spaltbenzin leitet auch E. W. Isom[65]) in Dampfform im Gemisch mit Dämpfen höhersiedender Kohlenwasserstoffe durch einen oberflächenaktiven Kontakt, wobei die Mengenverhältnisse so bemessen werden, daß das gebildete Kondensat nicht weniger als 60 und nicht mehr als 70 Proz. Gasolin enthält. Dieses Gasolin wird von den höher siedenden Anteilen durch fraktionierte Kondensation getrennt.

Um die beim Arbeiten mit frischen Adsorptionsstoffen in manchen Fällen besonders stark auftretende exotherme Reaktion zu mäßigen, hat F. A. Apgar[66]) folgende Arbeitsweise vorgeschlagen. Die unter Umgehung des Kontaktraumes während der Neubeschickung mit Adsorptionsmittel aus den Dämpfen in der Kondensation abgeschiedenen flüssigen Kohlenwasserstoffe werden getrennt aufgefangen und diese während des Arbeitens mit dem frischen, hochaktiven Adsorptionsmittel den diesen zuströmenden Dämpfen zugesetzt.

Ein Niederschlagen der Polymerisationsprodukte auf der Bleicherde läßt sich weitgehend verhindern, wenn man die Reinigung der Spaltbenzindämpfe in Gegenwart von Lösungsmitteln für die verharzten Stoffe vornimmt. Als solche Lösungsmittel dienen vor allem höhersiedende Köhlenwasserstoffe.

Nach dem von E. C. Herthel[67]) entwickelten Verfahren wird ein Dampfgemisch von Rohbenzinen durch einen mit Bleicherde gefüllten Turm geführt,

---

[54]) USA. P. 1951120, Sinclair Refining Co.
[55]) USA. P. 2079158, Universal Oil Products Co.
[56]) Brit. P. 328309; Franz. P. 662730; USA. P. 1811185; Austral. P. 16514/1928, Pure Oil Co.
[57]) DRP. 602906, Pure Oil Co.
[59]) USA. P. 2028100, Texas Co.
[60]) USA. P. 2079934, Phillips Petroleum Co.
[61]) USA. P. 1812426, Sinclair Refining Co.
[62]) R. H. Price und P. L. Brandt, Oil Gas J. 33/1935 54, Nr. 45.
[63]) USA. P. 1962752, Texas Co.
[64]) USA. P. 1853671, Gray Processes Corp.
[65]) USA. 1812439, Sinclair Refining Co.
[66]) USA. P. 1735988, Sinclair Refining Co.
[67]) USA. P. 1797262, Sinelfir Refining Co.

während gleichzeitig ein hochsiedendes Öl über die Fullererde geleitet wird. Das Gemisch von Waschöl, Dampf und Kondensat wird in einem zweiten Turm durch Destillation getrennt, so daß nur die gewünschte Fraktion zur Kondensation gelangt, während die höhersiedenden Öle, die gleichzeitig die gebildeten flüssigen Polymerisate enthalten, einer Kolonne zugeführt und dort von letzteren getrennt werden.

Nach dem gleichen Forscher[68]) kann man auch so arbeiten, daß man ein teilweise verdampftes Gemisch von Spaltbenzin und höhersiedenden Kohlenwasserstoffen über die Fullererde leitet, und zwar so, daß die bei der Polymeriastion der Diolefine gebildeten flüssigen Produkte durch den flüssigen Anteil des Ausgangsmaterials gleichzeitig herausgelöst werden.

Auch F. A. Apgar[69]) und die Sinclair Refining Co.[70]) leiten das Rohbenzin mit einem höhersiedenden Kohlenwasserstoffdestillat nach dem Aufheizen in einen mit Fullererde gefüllten Turm, in welchem die Harzbildner polymerisiert werden. Das Benzin wird dann von dem Begleitöl und flüssigen Polymerisationsprodukten durch Destillation getrennt.

H. A. Smith[71]) führt wieder die Dämpfe der zu reinigenden Spaltbenzine von oben nach unten durch eine Schicht von Adsorptionsmitteln und leitet diesen gleichzeitig an mehreren Stellen ein Lösungsmittel für die gebildeten Polymerisationsprodukte ein. Die Menge der zur Entfernung der letzteren zugeführten Öle wird dabei so bemessen, daß sie von oben nach unten zunimmt. Auf diese Weise werden die aktiven Stoffe lange wirksam erhalten.

Den zum Auswaschen der auf der Bleicherde niedergeschlagenen Polymerisationsprodukte notwendigen Anteil an flüssigen Kohlenwasserstoffen stellt sich J. W. Brown[72]) in folgender Weise her. Die Dämpfe von Spaltbenzin werden zunächst durch eine mit Fullererde gefüllte Kolonne und anschließend in eine Fraktionierkolonne geleitet. Die höhersiedenden Anteile werden dann in den mit Bleicherde gefüllten Turm eingeleitet, um als Dephlegniermittel zu dienen.

Als ein zur Extraktion der auf der Bleicherde niedergeschlagenen Polymerisationsprodukte geeignetes Lösungsmittel verwendet auch T. T. Gray[73]) die kondensierten Dämpfe der gereinigten Benzine. Diese kondensierten Dämpfe der gereinigten Benzine werden nach einem Verfahren der Gray Processes Corp.[74]) in dem Kontaktraum selbst dadurch gewonnen, daß man einen Teil der Dämpfe in dem Kontaktraum kondensiert, z. B. dadurch, daß man die Kontaktkammer so ausbaut, daß in ihr eine zum Waschen des Kontaktes ausreichende Menge Kondensat gebildet wird.

In etwas abgeänderter Form arbeitet auch W. Malcolm[75]); er läßt die Dämpfe von rohem Spaltbenzin in Gegenwart von bereits gereinigten Benzindämpfen unter solchen Bedingungen über Bleicherde streichen, daß eine teilweise Kondensation der Benzindämpfe in der Bleicherde stattfindet.

[68]) USA. P. 1795124, Sinclair Refining Co.
[69]) USA. P. 1795067, Sinclair Refining Co.
[70]) USA. P. 1823175, Sinclair Refining Co.
[71]) USA. P. 2090159, Texas Co.
[72]) USA. P. 1930453, Gray Processes Corp.
[73]) USA. P. 249871, Canad. 273411, T. T. Gray.
[74]) DRP. 542178, The Gray Processes Corp.
[75]) Canad. P. 385500, Texas Co.

Die Entfernung der auf der Bleicherde niedergeschlagenen Polymerisate nimmt auch C. B. Watson[76]) in ähnlicher Weise vor. Das aus der Spaltanlage kommende Gemisch von Wasser- und Gasolindampf wird mit einer solchen Geschwindigkeit durch eine Schicht von Fullererde geführt, daß sich ein Teilkondensat bildet, das die Polymerisate aus der Bleicherde entfernt.

Zur Extraktion der auf der Bleicherde niedergeschlagenen Polymerisate kann man auch die durch Einwirkung der Spaltbezindämpfe auf Hydroxyde der Alkalien oder Erdalkalien aus ersteren erhaltenen sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Phenole, Alkonole oder Ketone, verwenden[77]), die gegenüber dem gewöhnlichen Spaltbenzin ein besonders großes Lösungsvermögen für die polymerisierten Produkte besitzen. Die Bildung solcher geeigneter Lösungsmittel kann dabei gleichzeitig während der katalytischen Reinigung der Spaltbenzine erfolgen. Hierzu kann die in der Abb. 3 schematisch dargestellte Apparatur dienen.

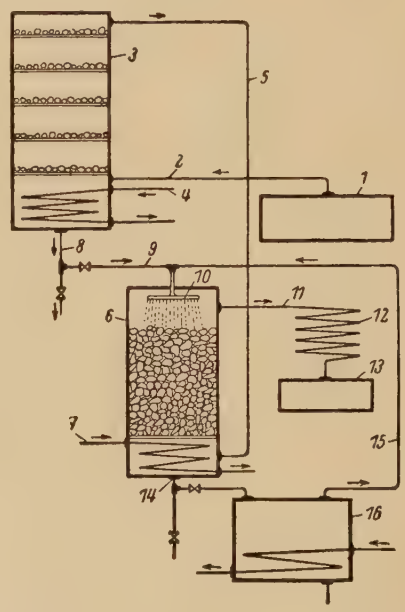


Fig. 3. Apparatur zur gleichzeitigen Reinigung von Spaltbenzin und Bildung von sauerstoffhaltigen Lösemitteln für die Polymerisate.

Die Spaltbenzindämpfe werden nach Verlassen der Blase 1 von unten nach oben durch ein Rohr 2 in den Behälter 3 geleitet, in dem sich auf Horden ausgebreitete Hydroxyde der Alkalien oder Erdalkalien befinden. Durch Dampfschlangen 4 wird dafür gesorgt, daß der dampfförmige Zustand aufrechterhalten bleibt. Die Temperatur wird dabei so gehalten, daß die gebildeten sauerstoffhaltigen Produkte, wie Phenole, Alkohole oder Ketone flüssig bleiben, während die Spaltbenzindämpfe durch ein Rohr 5 in den Kontaktraum 6 geleitet werden, in den aktiver Stoff, z. B. Fullererde, Holzkohle, gelagert ist. Die Temperatur dieses Raumes wird so gehalten, daß die bei der Kontaktbehandlung ge-

[76]) USA. P. 1853755, Pure Oil Co.
[77]) DRP. 513870, O. Zechetmayr.

bildeten Polymerisate flüssig bleiben. Die auf dem Kontakt abgeschiedenen Polymerisate werden dann aus der Rohrleitung 8, 9 von oben durch geeignete Verteiler 10 in den Kontaktraum 6 eingeführt. Dabei löst es die am Kontakt haftenden Harze ab und fließt nach unten. Durch die Dampfschlange 7 wird in dem unteren Kontaktraum eine solche Temperatur aufrechterhalten, daß das gereinigte Benzin in Dampfform durch das Rohr 11 entweichen kann, welche Dämpfe im Kühler 12 kondensiert werden. Das gereinigte Benzin fließt dann in den Behälter 13 ab.

Die am Boden des Kontaktraumes 6 sich ansammelnde Lösung wird bei 14 abgezogen und durch Destillation in der Blase 15 wieder zerlegt. Das von den Polymerisaten befreite Lösungsmittel kann dann durch das Rohr 16 wieder dem Kontaktraum zugeführt werden.

Eine von den vorbeschriebenen Verfahren grundsätzlich verschiedene Arbeitsweise zur Reinigung von Spaltbenzin hat erstmals R. K. Stratford[78]) vorgeschlagen. Dieser Forscher nimmt die Polymerisation der im Spaltbenzin vorkommenden Diolefine in der Weise vor, daß er die Dämpfe von Spaltbenzin im Gegenstrom zu einem Gemisch von pulverisierter Bleicherde und Mineralöl führt. Die Benzindämpfe durchstreichen eine Kolonne, über deren Böden eine Ausschwemmung von Fullererde in einem Mineralöl herabrieselt.

In gleicher Weise nimmt auch A. A. Wells[79]) die Reinigung von Spaltbenzin vor.

Zur Durchführung dieser Art der katalytischen Reinigung von Spaltbenzin bedient sich die Imperial Oil Ltd.[80]) ebenfalls einer mit Siebböden, Glockeneinsätzen usw. ausgestatteten Rektifizierkolonne, in welche die Erde-Öl-Suspension unterhalb der oberen Berührungsfläche eingeführt wird, um ein Mitreißen der Bleicherde mit den Dämpfen zu verhindern.

Eine zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung zeigt in schematischer Darstellung Fig. 4.

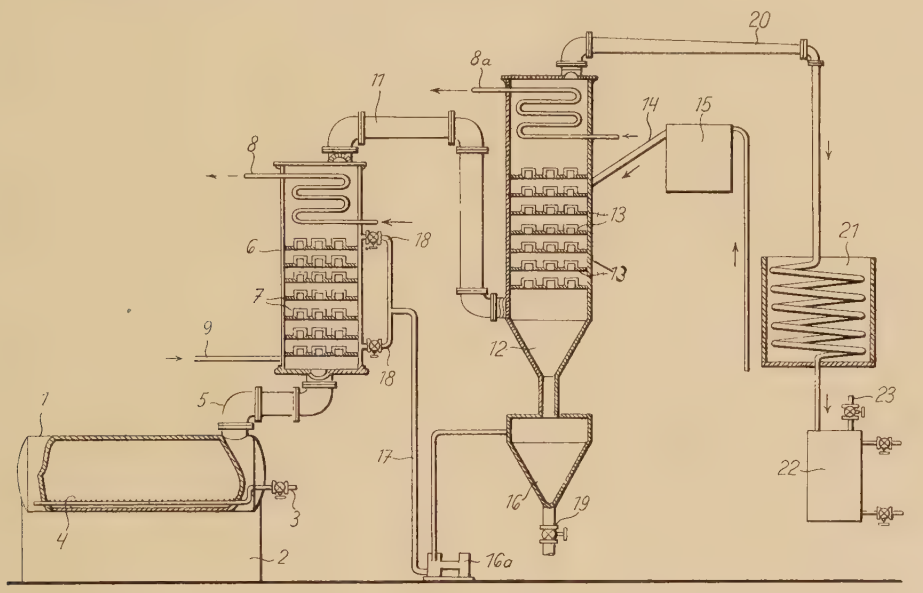


Fig. 4. Polymerisation von Spaltbenzin mit einer bewegten Bleicherde-Mineralölaufschlämmung.

Das Destillationsgefäß 1 wird entweder durch eine Feuerung 2 oder mit Dampf (3,4) beheizt. Die in diesem Kessel entweichenden Dämpfe werden durch das Rohr 5 in die Fraktioniersäule 6 eingeführt. In dieser Fraktioniersäule 6 sind Glockenplatten oder sonstige bekannte Einbauten 7 vorgesehen. Im oberen Teile der Säule kann eine Kühlschlange vorgesehen werden. Das Rohr 9, welches am Boden der Säule 6 mündet, ist mit einem Vorratsbehälter für das flüssige Öl verbunden. Die Reinigung der Kohlenwasserstoffdämpfe vollzieht sich in der Rektifizierkolonne 10, welche durch Rohr 11 mit der Fraktionssäule 6 in Verbindung steht.

Aus der Fraktioniersäule werden die Dämpfe durch das Rohr 11 in den unteren Teil der Rektifizierkolonne eingeführt. Diese Rektifizierkolonne ist mit Einbauten 13, welche eine innige Berührung der Dämpfe mit der Bleicherde-Öl-Suspension gewährleisten, vorgesehen. Die zur katalytischen Reinigung erforderliche Bleicherde-Öl-Suspension wird im Gefäß 15 bereitet und gelangt durch Rohr 14 unterhalb der oberen Glockenplatte in die Rektifizierkolonne 10.

Die Arbeitsweise in dieser Vorrichtung ist die folgende. Die im Destillationsgefäß 1 gebildeten Dämpfe gelangen über die Fraktionierkolonne 6 in die Rektifizierkolonne 13, in welche von oben die Öl-Erde-Suspension im gleichförmigen Strome eingeführt wird. Hierbei erfolgt eine innige Berührung der Kohlenwasserstoffdämpfe mit der Bleicherde, und dabei erfolgt gleichzeitig eine Polymerisation der Harzbildner. Diese Polymerisationsprodukte gelangen

[78]) USA. P. 1768342, Standard Oil Development Co.

[79]) Can. P. 345863, Standard Oil Development Co

[80]) DRP. 581635; Brit. P. 305108, Imperial Oil Ltd.

mit der Öl-Erde-Suspension durch den konischen Teil der Fraktionskolonne in den Absetzbehälter 16. Aus diesem Behälter kann die Bleicherde nach Öffnen des Ablaßventils 19 entfernt werden. Die gereinigten Dämpfe gelangen dann durch die Leitung 20 in die Kühlschlange 21, wo die Kondensation erfolgt. Die hierbei erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe werden im Gefäß 22 gesammelt. Die Kondensate aus dem Absetzbehälter können vermittels einer Pumpe 16a in die Fraktionssäule 6 und der Leitung 10 zugeführt werden.

R. K. Stratford und Ch. Leaver[81]) behandeln ebenfalls die Öldämpfe kontinuierlich mit einer Öl Bleicherde-Aufschlämmung. Das nach der Reinigung im Ton verbleibende Öl wird unter erhöhtem Druck aus diesem ausgetrieben.

Das für diese Bleicherde-Öl-Suspension erforderliche Öl stellt sich H. T. Darlington[82]) dadurch her, daß er einen Teil des Rohöles verdampft und den flüssigen Rest mit der Bleicherde dem Benzindampf in einer Kolonne im Gegenstrom entgegenführt.

In ähnlicher Weise arbeiten auch D. M. Evans und W. C. Dorsett[83]). Das Rohbenzin wird zusammen mit der Bleicherde in Rohren erhitzt und in einem Verdampfer entspannt, wobei das Benzin bis auf einen schweren Anteil verdampft. Der flüssige Teil gestattet, die Bleicherde abzulassen. Im Fraktionierturm wird den Benzindämpfen Bleicherde entgegengeführt, die mit dem auf ihr niedergeschlagenem Kondensat dem zu behandelnden Rohbenzin beigemischt wird.

Die bei der Druckspaltung erhaltenen Benzindämpfe wäscht weiter C. W. Watson[84]) mit einer Suspension von Bleicherde in Benzin. Das nach dieser Polymerisation erhaltene Rückstandsöl wird nach dem Abtrennen von der Bleicherde teils erneut der Spaltung zugeführt, teils in einem Fraktionierturm zerlegt.

2. Polymerisation in flüssiger Phase.

Von R. C. Osterstrom wurde erstmals festgestellt, daß Bleicherde die harzbildenden Verunreinigungen auch dann zu polymerisieren vermag, wenn man Spaltbenzine in flüssiger Phase mit diesen Kontakten behandelt. Auch diese Arbeitsweise ist im Laufe der Zeit mehrfach abgeändert worden.

Zur Entfernung von verharzenden Verunreinigungen erhitzen R. C. Osterstrom und R. T. T. Tücker[85]) Kohlenwasserstoffdestillate auf Temperaturen von 190 bis 280°, und zwar unter einem solchen Druck, daß die Kohlenwasserstoffe flüssig bleiben. Nach erfolgter Polymerisation wird der Druck entspannt und die Kohlenwasserstoffe durch Verdampfen von dem Kontakt getrennt und fraktioniert.

R. C. Osterstrom[86]) leitet wieder das Spaltbenzin unter solchem Druck, daß das Benzin flüssig bleibt, durch eine erhitzte Schicht von Fullererde, worauf das Benzin entspannt und verdampft wird. Unterhalb der Spalttemperatur behandelt auch W. M. Stratford[87]) Benzin unter Druck in flüssiger Phase mit einer mit Säure behandelten Adsorptionserde.

Unter einem Druck von 48 bis 80 Atmosphären leitet auch die Pure Oil Co.[88]) das Spaltbenzin durch eine auf 260 bis 320° erhitzte Rohrschlange, ohne daß ein Verdampfen der Kohlenwasserstoffe eintritt. Anschließend an diese Behandlung wird das flüssige Benzin durch eine mit Fullererde beschickte Vorrichtung geschickt, dann entspannt und in einer Kolonne anschließend fraktioniert.

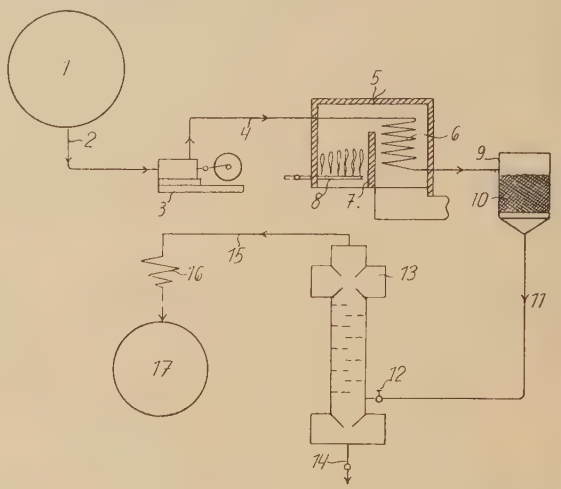


Fig. 5. Polymerisation von Spaltbenzin in flüssiger Phase.

Diese Beseitigung der Harzbildner kann nach diesem Verfahren in der in Fig. 5 schematisch dargestellten Apparatur erfolgen.

Von dem Sammelraum 1 führt ein Rohr 2 das Spaltbenzin zur Pumpe 3 m, welche es unter Druck durch die Leitung 4 in den Ofen 5 schickt. In diesem Ofen kommt das Benzin durch die Heizschlange 6 bei einem Druck von 45 bis 80 kg/qcm und bei einer Temperatur von 260 bis 320°. Diese Temperatur wird durch die Brenner 8 aufrechterhalten, die in einer besonderen Kammer des Ofens 5 getrennt von der anderen Kammer durch eine Feuerbrücke angeordnet sind.

Aus der Heizschlange treten die Öle in den Behälter 9, der im unteren Teil bei 10 Bleicherde enthält, und gelangen von dort durch die Leitung 11 zu einem Fraktionierturm 13, dem ein Druckminderungsventil 12 vorgeschaltet ist. Infolge der Druckverminderung werden das Benzin und die Polymerisationsprodukte verdampft. Die Benzindämpfe werden aus dem Turm 13 oben abgezogen, durch die Leitung 15 dem Kondensator 16 zugeführt und in flüssigem Zustand bei 17 gesammelt. Die im Fraktionierturm 13 verflüssigten Polymerisationsprodukte werden bei 14 aus dem Turm abgezogen.

Mit polymerisierend wirkenden oberflächenaktiven Stoffen, wie Fullererde oder Bentonit, behandelt auch die Silica Gel Corp.[90]) Kohlen-

[81]) USA. P. 2000672, Standard Oil Development Co.

[82]) USA. P. 1944877, Oil Corp. of America.

[83]) USA. P. 1957449, Petroleum Conversion Corp.

[84]) USA. P. 2039239, Texas Co.

[85]) USA. P. 1797513, Pure Oil Co.

[86]) Franz. P. 70134; Austral. P. 28290/1930, Pure Oil Co.

[87]) Can. P. 349642, Texas Co.

[88]) DRP. 588970; Franz. P. 701341 Pure Oil Co.

[89]) USA. 1797513, Pure Oil Co.

[90]) Brit. P. 311285; Eschechosl. P. 46801, Silica Gel Corp.

wasserstoffe bei erhöhter Temperatur, z. B. 120 bis 150°, und bei Drucken, die eine Verflüssigung der Kohlenwasserstoffe gewährleisten.

Die in Spaltbenzinen vorhandenen Harzbildner lassen sich auch durch Polymerisation entfernen, wenn man das Spaltbenzin auf Temperaturen von 370 bis 426° in flüssiger Phase unter Druck von ungefähr 70 Atmosphären erhitzt[91]).

Unter gleichzeitigem Zusatz von Kohlendioxyd und Sauerstoff enthaltenden Verbrennungsgasen behandelt W. T. Hancock[92]) Spaltdestillate in der flüssigen Phase bei etwa 165 bis 260°.

Bei dem bereits erwähnten Verfahren der Gulf Refining Co.[93]) erhält man geringere Verluste, wenn man dem Spaltbenzin 2 bis 50 Proz. eines hochsiedenden Rückstandsöles zusetzt, das bei einer früheren Durchführung des gleichen Verfahrens als Destillationsrückstand erhalten wurde[94]).

Die Behandlung von Spaltbenzin in flüssiger Phase nimmt auch Ch. E. Teichmann[95]) in Gegenwart von Mineralöl als Lösemittel für die gebildeten Polymerisate in der Weise vor, daß er rohes Spaltbenzin mit einer Aufschlämmung von Bleicherde in Mineralöl in einer Heizschlange auf 220 bis 390° unter einem so hohen Druck, z. B. von 70 bis 210 Atmosphären, erhitzt, daß das Benzin flüssig bleibt. Das Benzin wird anschließend in einem Verdampfer polymerisiert, vom Mineralöl abgetrennt und im Gegenstrom mit einer Öl-Erde-Suspension gewaschen.

Auch bei der Reinigung von Spaltdestillaten in flüssiger Phase ist es nicht immer notwendig, die gesamte Destillatmenge einer Kontaktbehandlung zu unterwerfen. In vielen Fällen genügt auch hier schon die Behandlung eines, die Diolefine vorwiegend enthaltenden Teiles. Auf diese Weise arbeitet z. B. L. C. Huff[96]), der nach der Fraktionierung des Benzins erhaltene höhersiedende Anteil wird bei Temperaturen von 205 bis 235° unter solchen Drucken mit Bleicherde behandelt, daß die flüssige Phase erhalten bleibt. Nach Abscheidung der gebildeten Polymerisationsprodukte und nach neuer Destillation werden die beiden Fraktionen des Benzins wieder vereinigt. Auch R. C. Osterstrom[97]) verwendet zur Entfernung der Harzbildner nur den höhersiedenden Anteil des Spaltbenzins, welcher bei 330° und ungefähr 4 Atmosphären Druck mit Fullererde behandelt wird. Nach Entfernung der gebildeten Polymerisationsprodukte wird der höhersiedende Anteil wieder mit dem unbehandelten niedrigsiedenden Teil vereinigt.

R. M. Parson[98]) erhitzt wieder Spaltbenzin unter Druck auf etwa 160 bis 250°, wobei ein Teil verdampft, die ungesättigten Anteile aber flüssig bleiben. Die dampfförmigen Anteile werden direkt, die flüssigen Anteile aber erst nach einer Polymerisation über Fullererde einer Fraktionierkolonne zugeführt, in der die höher als Benzin siedenden Anteile abgetrennt werden.

[91]) Franz. P. 716450; Franz. P. 716505, Gulf Refining Co.
[92]) USA. P. 2097097, W. T. Hancock.
[93]) Franz. P. 716450; Franz. P. 716505, Gulf Refining Co.
[94]) Franz. P. 716600, Gulf Refining Co.
[95]) USA. P. 2014915, Texas Co.
[96]) Can. P. 333106, Universal Oil Products Co.
[97]) USA. P. 2063522, Pure Oil Co.
[98]) USA. P. 2105499, R. M. Parsons Co.

B. Polymerisation mit anderen oberflächenaktiven Stoffen.

Neben den natürlichen oder chemisch aktivierten Bleicherden oder Aluminiumhydrosilikaten vermögen auch Bauxit, Kieselsäuregel, Kieselgur und in manchen Fällen auch aktive Kohle die in Spaltdestillaten vorhandenen Harzbildner auswählend zu polymerisieren.

1. Polymerisation mit Bauxit.

Die Eignung von Bauxit zur Raffination von Spaltbenzin wurde erstmals von der Burmah Oil Co.[99]) erkannt und auch praktisch ausgewertet. Die polymerisierende Wirkung dieses oberflächenaktiven Stoffes ist weitgehend von dessen Wassergehalt abhängig. Sie nimmt im allgemeinen mit Abnahme des Wassergehaltes zu, weshalb der Bauxit vor seiner Verwendung geröstet, d. h. teilweise entwässert werden muß.

Eine weitere Steigerung der katalytischen Aktivität des Bauxits läßt sich erzielen, wenn man diesen vorher mit Schwefeldioxyd behandelt.

Die polymerisierende Wirkung von Bauxit haben neben der Burmah Oil Co. auch andere Firmen und Forscher zur Reinigung von Spaltbenzinen ausgewertet. Diesen aktiven Stoff haben z. B. T. T. Gray[101]), die V. L. Processe Ltd.[102]), ferner die Silica Gel Corp.[103]) und W. A. Schulze[104]) zur Beschleunigung der Polymersation von Harzbildnern in Spaltbenzinen vorgeschlagen. Bauxit benützen auch K. Cox und P. J. Dermott[105]) für den gleichen Zweck. Mit Bauxit reinigen weiter die Imperial Cherical Ltd. und R. Scott[106]) die bei der Druckhydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoffe.

Die Entfernung der zur Verharzung neigenden Stoffe kann auch bei der Verwendung von Bauxit als Kontakt sowohl in der flüssigen als auch in der Dampfphase erfolgen. Beide Arbeitsweisen wurden von der Burmah Oil Co.[99]) entwickelt und praktisch ausgewertet.

Beim Arbeiten in flüssiger Phase leitet man das Spaltbenzin bei einer Temperatur von 100° durch Bauxitfilter. Bei dieser Temperatur finden sich die gebildeten Polymerisationsprodukte im Filtrat vor, so daß das Benzin anschließend einer Destillation unterworfen werden muß.

Die Silica Gel Corp[107]) nimmt wieder die Reinigung von Kohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur und bei Drucken, die eine Verflüssigung der Kohlenwasserstoffe gewährleisten, vor.

[99]) A, B Dunstan, F. B. Thole und E. G. P. Remfry, Journ Soc. Chem. Ind. **179**, 43 (1924).
[100]) Brit. P. 416711, Burmah Oil Co.
[101]) USA. P. 1759814, Brit. P. 249871, Gray Processes Corp.
[102]) DRP. 460472, Brit. P. 223066, Ung. P. 88662, V. L. Oil Processe Ltd.
[103]) Brit. P. 311285, tschechoslow. P. 46801, Silica Gel Corp.
[104]) USA. P. 2087048, Phillips Petroleum Co.
[105]) USA. P. 246210, K. Cox und P. J. Dermott.
[106]) Brit. P. 335885, Imperial Chemical Ltd. und R. Scott.
[107]) Brit. P. 311285; Tschechoslow. P. 46801, Silica Gel Corp.

Beim Arbeiten in der Dampfphase führt die Burmah Oil Co.[108]) die Spaltbenzindämpfe bei einer Temperatur von 200° über den Bauxitkontakt. Nach dem Kondensieren erhält man ein von Harzen befreites Benzin. Die vom Kontakt zurückgehaltenen Harze müssen von Zeit zu Zeit durch Extraktion mit Lösungsmitteln entfernt werden. Der nach einer bestimmten Betriebsdauer erschöpfte Kontakt kann durch einfaches Rösten in Gegenwart von Luft regeneriert werden.

In der Dampfphase reinigen auch die Imperial Chemical Ltd. und R. Scott[109]) die bei der Druckhydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoffe, indem sie die Dämpfe dieser bei 300° über Bauxit führen.

Einer stufenweisen Behandlung unterwirft weiter W. A. Schulze[110]) solche Mineralöldestillate, die stark ungesättigte Verbindungen enthalten. In der ersten Stufe werden die Dämpfe zunächst bei Temperaturen zwischen 315 bis 385° mit Bauxit behandelt. Nach dem Abtrennen der gebildeten Polymerisate werden die Öldämpfe bei etwa 385° nochmals über Bauxit geleitet.

2. Polymerisation mit Kieselgel.

Von technischen Adsorptionsstoffen ist auch Kieselsäuregel mehrfach zur Katalysierung der auswählenden Polymerisation von Harzbildnern vorgeschlagen worden.

Diesen Polymerisationskontakt benützen T. T. Gray[111]), P. M. E. Schmitz[112]), R. C. Osterstrom[113]) sowie F. A. Apgar und K. A. Beach[114]). Neben Bleicherde verwendet auch die Pure Oil Co.[115]) Kieselgel zur Reinigung von Spaltbenzin.

Zur Entfernung von polymerisierbaren Verunreinigungen soll nach P. Sommerville und E. Williams[117]) das durch Zersetzung einer Halogenverbindung des Siliziums erhaltene Kieselgel besonders geeignet sein.

Eine Erhöhung der Klopffestigkeit von Destillationsbenzinen erreicht auch H. W. A. Deterding[116]) dadurch, daß er diese unter Druck in Gegenwart von Kieselgel auf 600° erhitzt.

Kieselgel vermag auch aus flüssigen Spaltdestillaten stark ungesättigte Verunreinigungen zu polymerisieren. Flüssige Kohlenwasserstoffe behandelt z. B. die Silica Gel Corp.[118]) bei einer Temperatur von etwa 150°, wobei das Verhältnis zwischen der Menge des Kohlenwasserstoffes und der Kieselgelmenge höher als 25 zu 1 gewählt werden soll.

[108]) A. E. Dunstan, F. B. Thole und E. G. P. Renfry, Journ. Soc. Chem. Ind. 43 (1924), 179 T.
[109]) Brit. P. 335885, Imperial Chemicla Ltd. und R. Scott.
[110]) USA. P. 2087048, Phillips Petroleum Co.
[111]) USA. P. 1759814, Gray Processes Corp.
[112]) Franz. P. 707335, P. M. E. Schmitz.
[113]) Brit. P. 328309; Austral. P. 16514/1928, Pure Oil Co.
[114]) USA. P. 1951120, Sinclair Refining Co.
[115]) Brit. P. 662730, Pure Oil Co.
[116]) Franz. P. 699305, H. W. A. Deterding.
[117]) Brit. P. 219352; Brit. P. 220899, Sommerville und E. Williams.
[118]) Franz. P. 630081, Silica Gel Corp.

Bei einem weiter von der Silica Gel Corp.[119]) ausgearbeiteten Verfahren erfolgt die Reinigung von Kohlenwasserstoffen von zur Verharzung neigenden Verunreinigungen in der Weise, daß die Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur und solchen Drucken, die eine Verflüssigung der Kohlenwasserstoffe gewährleisten, mit Kieselgel behandelt werden.

3. Polymerisation mit Kieselgur.

Bis zu einem gewissen Grade vermag auch Kieselgur die Polymerisation der in Spaltdestillaten oder Polymerbenzin enthaltenen Harzbildner zu beschleunigen.

Diesen aktiven Stoff haben z. B. T. T. Gray[120]), ferner R. J. Dearborn und W. M. Stratford[121]) sowie die Pure Oil Co.[122]) zur Reinigung von Spaltbenzin verwendet.

Kieselgur haben auch R. E. Manley und W. Ullrich[123]) als Zusatz zu aktiviertem Montmorillonitton vorgeschlagen. Durch einen solchen Kieselgurzusatz von 5 bis 25 Proz. kann die Dampfdurchlässigkeit der vorgenannten Bleicherde beträchtlich erhöht werden.

Auch bei dem von J. G. Alther[124]) entwickelten Verfahren werden die beim Spalten von Mineralölen erhaltenen Spaltprodukte zwecks Entfernung der unbeständigen Produkte über polymerisierend wirkende Kontakte, wie Kiesegur oder Bleicherde, geleitet.

4. Polymerisation mit Aktivkohle.

Auch kohlenstoffhaltige oberflächenaktive Stoffe, wie Holzkohle oder aktive Kohle können Harzbildner in Gegenwart von Olefinen aus Spaltdestillaten auswählend polymerisieren. Eine Reihe von Verfahren schützt die besondere Art der Verwendung dieser aktiven Stoffe. Mit diesem Kontakt arbeitet z. B. die V. L. Oil Processe Ltd. Co.

G. Egloff[125]) leitet wieder das Spaltbenzin in der Dampfphase zusammen mit Wasserstoff und Phosgen über aktive Kohle.

So leitet z. B. O. Zechetmayr[126]) die Dämpfe von Spaltbenzin durch eine ruhende Holzkohleschicht.

R. C. Osterstrom[127]) führt z. B. die aktive Kohle im Gegenstrom zur Richtung der Benzindämpfe. Die Pure Oil Co.[122]) behandelt wieder die Spaltbenzindämpfe mit einer im Schwebezustand befindlichen Aktivkohle.

Die Silica Gel Corp.[119]) behandelt wieder die Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur und den zur Verflüssigung erforderlichen Drucken mit Aktivkohle.

[119]) Brit. P. 311285, Tschechoslow. P. 46801, Silica Gel Corp.
[120]) Brit. P. 249871, Gray Processes Corp.
[121]) USA. P. 2028100, Texas Co.
[122]) Franz. P. 662730, Pure Oil Co.
[123]) USA. P. 2004774; Can. P. 343990, Texas Co.
[124]) USA. P. 2074198, Universal Oil Products Co.
[125]) USA. P. 1960624, Universal Oil Products Co.
[126]) DRP. 513870, O. Zechetmayr.
[127]) Brit. P. 328309; Austral. P. 16514/1928, Pure Oil Co.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 II.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juli 1939

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Peter, F., Diplom-Chemiker, Leipzig N 22, Breitenfelder Straße

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. O. Hahn, Direktor des KWI. für Chemie, Berlin-Dahlem, wurde von der Kgl. Italienischen Akademie der Wissenschaften der Preis für Chemie zuteil.

Geheimrat Prof. Dr. Walter Nernst vollendete am 25. Juni 1939 das 75. Lebensjahr.

Halle a. S. Geh. Medizinalrat Prof. Dr. med., Dr. phil. h. c., Dr. med. vet. h. c. Emil Abderhalden wurde zum Ehrenmitglied der Société Philomatique in Paris ernannt.

Heidelberg. Dr. Hans Fromherz, Dozent für physikalische Chemie an der Universität München, tritt in gleicher Eigenschaft in die Naturwiss.-math. Fakultät der Universität Heidelberg über.

Rom. Prof. G. Bargellini, Rom, ist als Nachfolger von Prof. N. Parravano zum Direktor des Chemischen Instituts der Universität Rom berufen worden.

Salzburg. Das diesjährige Reichstreffen der Deutschen Chemiker findet vom 19. bis 23. September in Salzburg statt. Einzelheiten sind aus der Z. angew. Chem. ersichtlich.

Wien. Dr. M. Pestemer, Dozent an der Universität Graz, wurde von der Akademie der Wissenschaften in Wien der Wegscheider-Preis für seine Arbeiten auf optisch-chemischem Gebiet verliehen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Bakterienfilter

aus JENA^{er} GLAS „G 5 auf 3“

Zweischichtige Glasfilter

Rasche Filtration

Sterilisieren nach Belieben

Bitte Sonderdruck 5855 anfordern vom

JENA^{er} GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Vor kurzem erschienen:

Kinetik der Phasenbildung

Von Dr. **Max Volmer**

o. Professor und Vorsteher des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin

XII, 220 Seiten, mit 61 Abbildungen und 15 Tabellen im Text
Preis RM 19.—, in Leinen geb. RM 20.—

Die chemische Reaktion, Band IV
Herausgegeben von Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig

Der disperse Bau der festen Systeme

Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme

Von Prof. Dr. **D. Balarew**

Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Universität Sofia

Mit einer Einführung von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig

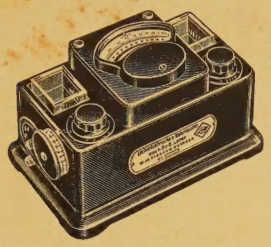
VI, 240 Seiten, mit 45 Abbildungen. Preis RM 10.—, in Leinen geb. RM 11.50

(Sonderausgabe aus „Kolloid-Beihefte“, Band 50)

Das vorliegende Buch von Professor Dr. D. Balarew erbringt an Hand eines umfangreichen Versuchsmaterials und zahlreicher Literaturhinweise den Beweis für den dispersen Bau aller Kristallsysteme. Der Verfasser weist sogar darauf hin, daß der disperse Bau aller realfesten Systeme thermodynamische Gründe hat und daher eine notwendige Erscheinung ist.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Emil Pfaffburg
und
Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Charlottenburg 4

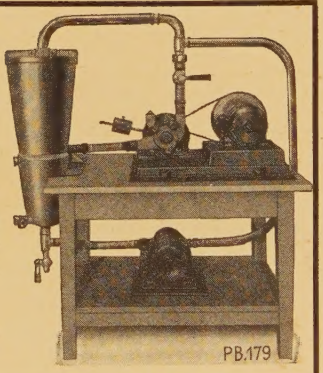
Fernsprecher: Berlin 963123

Kolloidmühlen

Molaroidmühlen-Emulgatoren · Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



PB.179

Einbanddecken

für den **Band 86/87** der Kolloid-Zeitschrift sowie für frühere Bände sind noch lieferbar und zum Preise von RM 2.— (zuzügl. Porto) durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** zu beziehen

Soeben erschienen:

Autenrieth-Rojahn

Quantitative Chemische Analyse

Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches

zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien

Von Dr. **C. A. Rojahn** †

weiland o. Professor der Pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

Durchgesehen von o. Prof. Dr. **O. Keller**

Direktor der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena

6., verbesserte Auflage. XV, 250 Seiten, mit 14 Abbildungen. (1939). Preis in Leinen geb. RM 11.—

Inhalt (Hauptkapitel): I. Gewichtsanalyse — II. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Metalle — III. Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der wichtigeren Säuren (Anionen) — IV. Die wichtigeren Trennungen: A. Metalle; B. Trennung von Säuren — V. Die Untersuchung einiger Mineralien und der Silikatgesteine — VI. Maßanalyse oder Titrieranalyse, Volumetrie — VII. Chemische Untersuchung des Wassers — VIII. Kolorimetrie — IX. Refraktometrische Bestimmungen — X. Elektrolytische Bestimmungen — Sachverzeichnis.

Aus Besprechungen der 5. Auflage:

Das Werk bedarf eigentlich nur noch der Ankündigung, keiner besonderen Empfehlung mehr. Es ist ein unentbehrliches Handwerkszeug in den chemischen und pharmazeutischen Laboratorien, das über die Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie sowie über Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie kurze und klar verständliche Auskunft gibt. Auch die Untersuchungsverfahren des Deutschen Arzneibuches sind berücksichtigt worden. Besonders hervorzuheben ist die präzise Darstellungsweise des Neubearbeiters, die das Wesentliche scharf hervorhebt und unnötigen Ballast beiseiteläßt. ... Die Beschaffung des wertvollen Buches ist jedem Laboratorium, das quantitative Analysen durchzuführen hat, unbedingt zu empfehlen. ***Chemiker-Zeitung.***

Die Fülle von analytischem Können, von langjähriger Erfahrung zeugend, die hier vermittelt wird, ist wahrhaft genügend, um die den analytischen Praktiker angehenden Aufgaben zu bewältigen. ***Zeitschrift für Elektrochemie.***

Remsen's Einleitung in das Studium der Chemie

Neu bearbeitet und neu herausgegeben von

Dr. **Hans Reihlen**

a. o. Professor an der Universität Tübingen

10., völlig neu bearbeitete Auflage. XV, 324 Seiten, 59 Abb., 4 Tafeln. (1939). Preis geb. RM 10.—

Dieses Buch gehört heute an vielen Hochschulen des In- und Auslandes zu dem Handwerkszeug des jungen Studierenden, der sich den Naturwissenschaften und anderen Fakultäten, in deren Nebenfächern chemische Kenntnisse verlangt werden, zuwendet. Die Vorzüge des Werkes liegen nach wie vor in der Klarheit und leichten Verständlichkeit der Ausführungen, die an Wissen wenig voraussetzen, in der ausführlichen Behandlung zahlreicher Rechenbeispiele, in der Hervorhebung des technisch Wichtigen usw. Ohne Zweifel wird auch die Neubearbeitung, in der auch den gewaltigen Fortschritten der Technik in jüngster Zeit Rechnung getragen wird, die gleiche günstige Aufnahme finden, wie bisher. Die vorzugsweise Behandlung technischer Verfahren, wie sie im Rahmen des Vierjahresplanes Anwendung finden, wird dem Buch in den Kreisen der jungen Techniker und angehenden Ingenieure schnell Eingang verschaffen.

... Reihlen hat es verstanden, die gute, möglichst einfache Schreibweise, die für eine Einleitung in das Studium der Chemie unerläßlich ist, zumal sie sich hauptsächlich an diejenigen wendet, die Chemie als Nebenfach betreiben, beizubehalten und trotzdem wissenschaftlich und exakt zu bleiben. ... So kann das Werk allen Anfängern der Chemie und denen, die Chemie als Nebenfach betreiben, auf das wärmste empfohlen werden. ***Angewandte Chemie.***

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG